



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA

**ESTUDO DE VIABILIDADE DA INCORPORAÇÃO DO LODO DE
PINTURA PROVENIENTE DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DA
INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA PARA PRODUÇÃO DE
CERÂMICA ESTRUTURAL**

TIAGO CORREIA MENDES

Orientador: Prof. Ph.D. Nivaldo Cabral Kuhnen
Co-Orientador: Prof. Dr. Ing. Humberto Gracher Riella

Florianópolis, Agosto de 2008.

Estudo de Viabilidade da Incorporação do Lodo de Pintura Proveniente da Estação de Tratamento da Indústria Automobilística para Produção de Cerâmica Estrutural

Por

Tiago Correia Mendes

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Prof. Ph.D Nivaldo Cabral Kuhnen
Orientador

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella
Co-Orientador

Prof. Dr. Agenor Furigo Junior
Coordenador do CPGENQ

Banca Examinadora:

Prof. Dr.Ing. Humberto Gracher Riella

Prof. Ph.D. Nivaldo Cabral Kuhnen

Prof^a. Dr^a. Mara Gabriela Novy Quadri

Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin

Prof. Dr. Márcio Antônio Fiori

DEDICATÓRIA

À minha família, em especial aos meus pais, Jelton e Zenaide, que desde cedo me ensinaram a importância da busca pelo conhecimento. E também por me ensinarem o caminho certo a seguir, sempre com muito carinho, dedicação e amor, me permitindo visualizar os verdadeiros valores da vida.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Professor Nivaldo Cabral Kuhnen pela oportunidade, apoio e incentivo no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Professor Humberto Gracher Riella pela co-orientação.

Em especial ao Professor Adriano Michael Bernardin, que de forma extremamente atenciosa e profissional contribuiu com seus conhecimentos para a elaboração e acompanhamento de todas as etapas deste trabalho.

A todos do departamento de pós-graduação da Engenharia Química em especial ao coordenador e professor Agenor Furigo Junior e ao secretário Edevilson da Silva.

Ao departamento de Engenharia Mecânica por permitir a utilização dos equipamentos de seu laboratório (LABMAT).

Aos meus colegas de trabalho e amigos do Laboratório de Materiais e Corrosão (EQA/UFSC) por todo o auxílio e agradável convívio durante este período de curso.

A CAPES pelo apoio financeiro.

*“É melhor tentar e falhar que me preocupar em ver a vida passar.
É melhor tentar, ainda que em vão, que sentar-se fazendo nada até o fim.
Eu prefiro na chuva caminhar, que em dias tristes em casa me esconder:
Prefiro ser feliz, embora louco, que em conformidade viver...”*

Martin Luther King

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	ix
RESUMO.....	x
ABSTRACT	xi
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1. Objetivo Geral	3
2.2. Objetivos Específicos	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. Reciclagem de Resíduos.....	4
3.1.1. Impactos da Reciclagem.....	6
3.1.2. Identificação e Classificação dos Resíduos Sólidos.....	7
3.2. Indústria Cerâmica.....	9
3.2.1. O Mercado da Indústria Cerâmica no Brasil	9
3.2.2. Matérias-primas cerâmicas	11
3.2.2.1. Argilas propriamente ditas.....	11
3.2.2.2. Estrutura constituída de vários materiais de partícula grosseira.....	13
3.2.2.3. Impurezas grosseiras.....	14
3.2.2.4. Substâncias químicas diversas.....	14
3.2.3. Processamento Cerâmico.....	15
3.2.3.1. Preparação da argila.....	16
3.2.3.2. Conformação	16
3.2.3.3. Secagem.....	19
3.2.3.4. Queima	19
3.3. Caracterização dos materiais cerâmicos	20
3.3.1. Absorção de água.....	20
3.3.2. Retração linear.....	21
3.3.3. Densidade aparente.....	21
3.3.4. Porosidade	22
3.3.5. Módulo de ruptura à flexão	22
3.4. Classificação dos produtos cerâmicos	23
3.5. Reciclagem de resíduos sólidos e incorporação em cerâmica estrutural.....	23
4. METODOLOGIA.....	26
4.1 Caracterização das Matérias-Primas.....	26
4.1.1 Caracterização do Subproduto industrial.....	26
4.1.2 Caracterização das Matérias-Primas Argilosas	26
4.2. Planejamento Experimental.....	27
4.3. Formulação das Massas Cerâmicas	33
4.4. Caracterização dos Materiais Cerâmicos.....	34
4.4.1. Absorção de Água	34

4.4.2. Densidade Aparente.....	35
4.4.3. Retração Linear.....	35
4.4.4. Resistência Mecânica à Flexão.....	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
5.1. Caracterização das Matérias-Primas.....	37
5.1.1. Subproduto Industrial	37
5.1.1.1. Análise Química do subproduto Industrial.....	37
5.1.1.2. Caracterização Mineralógica do Subproduto Industrial	38
5.1.1.3. Caracterização Térmica do Subproduto Industrial	39
5.1.2. Argila	40
5.1.2.1. Análise Química da Argila	40
5.1.2.2. Caracterização Mineralógica da Argila	41
5.1.2.3. Caracterização Térmica da Argila	43
5.1.2.4. Distribuição do Tamanho de Partículas.....	44
5.2. Caracterização dos Materiais Cerâmicos Desenvolvidos	45
5.2.1. Identificação das Fases Cristalinas dos Materiais Cerâmicos Desenvolvidos ..	45
5.2.2. Determinação dos Parâmetros Estatísticos e Análise dos modelos de Regressão para as Propriedades dos Materiais Cerâmicos Desenvolvidos.....	47
5.2.3. Determinação das Curvas de Nível para as Propriedades dos Materiais Cerâmicos	54
5.2.3.1. Determinação da Curva de Nível para Retração Linear de Queima (RLQ)54	
5.2.3.2. Determinação da Curva de Nível para Absorção de água (ABS).....	55
5.2.3.3. Determinação da Curva de Nível para Resistência Mecânica à Flexão (RMF)	57
5.3. Classificação dos Materiais Cerâmicos Desenvolvidos	59
6. CONCLUSÕES.....	61
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	62
8. REFERÊNCIAS	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Difratoograma do subproduto industrial.....	39
Figura 2 – Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) do subproduto industrial.....	40
Figura 3 – Difratoograma de raios X da argila utilizada.....	42
Figura 4 – Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) da argila que compõe a massa do tijolo.....	43
Figura 5 – Dilatometria da argila que compõe a massa de tijolo (SENAI, 2008).....	44
Figura 6 – Curva de distribuição de tamanhos de partículas da argila componente da massa de tijolo.....	45
Figura 7 – Valores preditos do modelo versus valores observados para a retração linear após queima (RLQ).....	52
Figura 8 – Valores preditos do modelo versus valores observados para a densidade aparente após queima (DAQ).....	52
Figura 9 – Valores preditos do modelo versus valores observados para a absorção de água (ABS).....	53
Figura 10 – Valores preditos do modelo versus valores observados para a resistência mecânica à flexão após queima (RMF).....	53
Figura 11 – Curva de Nível para a propriedade RLQ em função da temperatura de queima e composição do resíduo.....	54
Figura 12 – Curva de Nível para a propriedade RLQ em função da temperatura de queima e pressão de compactação.....	55
Figura 13 – Curva de Nível para a propriedade ABS em função da temperatura e composição do resíduo.....	56
Figura 14 – Curva de Nível para a propriedade ABS em função da temperatura e pressão de compactação.....	57
Figura 15 – Curva de Nível para a propriedade RMF em função da temperatura e composição do resíduo.....	58
Figura 16 – Superfície de resposta para a propriedade RMF em função da temperatura e pressão de compactação.....	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados da Produção Brasileira de Cerâmica Vermelha.....	10
Tabela 2 - Classificação de telhas segundo NBR 7170 (1987) / NBR 9601 (1986) / NBR 13582 (2002).....	23
Tabela 3 - Análise de variância para o modelo de efeitos fixos a três fatores.....	31
Tabela 4 - Planejamento fatorial fracionado tipo $3^{(3-1)}$ três fatores, três níveis e um bloco.....	33
Tabela 5 – Análise Química do Subproduto Industrial.....	38
Tabela 6 – Análise Química da Argila.....	41
Tabela 7 – Composição das misturas cerâmicas e correspondentes medidas das fases formadas.....	46
Tabela 8 – Composição das misturas cerâmicas e correspondentes medidas de RLQ, DAQ, ABS e RMF.....	48
Tabela 9 – Resultados estatísticos para a análise de variância do modelo de regressão para RLQ.....	49
Tabela 10 – Resultados estatísticos para a análise de variância do modelo de regressão para DAQ.....	50
Tabela 11 – Resultados estatísticos para a análise de variância do modelo de regressão para ABS.....	50
Tabela 12 – Resultados estatísticos para a análise de variância do modelo de regressão para RMF.....	51
Tabela 13 – Classificação dos materiais cerâmicos obtidos de acordo com as normas vigentes para telhas (NBR 7172/9601/13582).....	60

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a incorporação do resíduo sólido (lodo) da estação de tratamento de efluente proveniente da etapa de pintura da indústria automobilística para obtenção de um produto cerâmico. A grande quantidade de lodo formado por empresas do ramo desperta preocupação em relação ao descarte destes resíduos, tendo em vista os efeitos nocivos que podem causar quando dispostos de forma inadequada no meio ambiente. O processo de queima conjunta do rejeito sólido com materiais argilosos retém os elementos metálicos e inorgânicos potencialmente perigosos contidos no rejeito. Além disso, aproveita a energia química contida na fração orgânica do rejeito, com economia de energia na queima; produzindo um produto com retorno econômico. O lodo foi adicionado à argila em percentuais de 0, 5 e 10%. Corpos-de-prova foram elaborados por prensagem manual em 3 diferentes pressões de compactação (300 Kgf/cm², 350 Kgf/cm² e 400 Kgf/cm²) e posteriormente submetidos ao processo de queima em temperaturas de 800 °C, 1000 °C e 1200 °C, seguindo um planejamento fatorial parcial de 3 fatores e 3 níveis. O estudo da influência destas variáveis sobre as propriedades que indicam a qualidade do material cerâmico foram avaliadas através da análise de variância (ANOVA) e visualizadas com o auxílio de gráficos de curvas de nível. Com base nos resultados, verificou-se que é perfeitamente possível construir materiais cerâmicos com até 10% de adição do resíduo na massa sem alterar significativamente a qualidade das propriedades físicas do material (retração linear, densidade aparente, absorção de água e resistência mecânica à flexão), sendo que em algumas delas a adição de 5% do resíduo mostrou ser equivalente àqueles materiais produzidos com 100% de argila (sem resíduo). Para a produção de telhas, apenas materiais queimados acima de 1000 °C são capazes de atender as especificações exigidas, podendo estes ser compostos por até 10% de resíduo.

ABSTRACT

The present work has as goal evaluate the incorporation of the residual solid part (mud) of an treatment station into the affluent stage of automobilist painting industry on clay for the production of a ceramic product. The great quantity of mud formed for enterprises from the same line of business brings out concern related with the discard of those residual forms, considering the harmful environment effects when incorrectly discarded. The process of jointly burning of solid rejects with clay material holds the metallic elements and inorganic potentially dangerous inserted into the reject material. Moreover, it makes use of the chemical energy inserted into the organic fraction of the reject material, with a reduction of energy in the burning process; producing a product with economical return. The mud was added on the clay with a chemical content of 0%, 5% and 10%, sampling were elaborated for manual pressure in three different press of compactation (300Kgf/cm^2 , 350Kgf/cm^2 e 400Kgf/cm^2) and afterward submitted to the burning process on temperatures spotted in $800\text{ }^\circ\text{C}$, 1000°C and $1200\text{ }^\circ\text{C}$, following an partial factorial planning of 3 factors and 3 levels. The study of the influence of those variables on the attributes which indicate the quality of the ceramic material were evaluated through the analysis of variants (ANOVA) and visualized with the support of surface graphics of answer. Based on those results, it was verified that it is perfectly possible build ceramic materials with until 10% on addition of residual into the mass without significantly alter the quality of physical attributes of the material (linear retraction, apparently density, absorption of water and mechanical flexion resistance), being that in some of them the 5% adding of the residual form demonstrated be equivalent at the materials produced with 100% of clay (with no residual form). To produce roofing tiles, only materials burned over a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ are able to fill the demanded specifications, being those composed up to 10% of residue.

1. INTRODUÇÃO

Os resíduos industriais têm despertado grande interesse e importância no cenário ambiental, na indústria e na comunidade acadêmica, uma vez que são gerados por vários tipos de processos produtivos, resultando em enormes quantidades no Brasil e no mundo (MORETE *et al*, 2006). Isto tem motivado a busca de soluções que sejam tecnologicamente viáveis e capazes de, ao mesmo tempo, minimizar os impactos decorrentes da disposição destes resíduos no meio ambiente e minimizar os custos decorrentes desta atividade.

As indústrias automobilísticas, inerentes ao seu processo produtivo, geram efluentes, alguns com problemas de descarte, mesmo após os devidos tratamentos. Os efluentes líquidos destas indústrias, após tratamento, produzem grandes quantidades de rejeitos sólidos com perigo potencial em relação à lixiviação, quando aterrado. Entre estes resíduos, destaca-se o lodo obtido através da estação de tratamento de efluentes da etapa de pintura de peças metálicas, os quais despertam preocupações com relação à sua disposição na natureza, pois podem apresentar em sua composição diferentes compostos metálicos que agredem de forma direta o meio ambiente quando dispostos de forma livre.

A indústria cerâmica tem exercido nos últimos anos um importante papel na reciclagem de resíduos industriais, como uma matéria-prima alternativa para a fabricação de produtos cerâmicos para a construção civil. Algumas das razões favoráveis para reciclagem de resíduos industriais como materiais de construção civil são: i) a indústria cerâmica utiliza grandes quantidades de matérias-primas naturais não renováveis; ii) as massas cerâmicas utilizadas na fabricação de produtos de cerâmica vermelha permitem uma larga variabilidade de sua composição química e mineralógica; iii) o processo produtivo não sofre grandes modificações; e iv) os metais pesados e substâncias tóxicas podem ser encapsuladas na matriz vitrificada do produto cerâmico sinterizado.

Estes aspectos motivaram o desenvolvimento de um trabalho para avaliar a viabilidade da produção de material cerâmico com a inclusão de lodo da estação de tratamento de efluentes da indústria automobilística, para formar um novo produto com

características próprias, semelhante aos que são confeccionados pelas indústrias cerâmicas que trabalham com argila pura, ou seja, sem adicionar resíduos.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Avaliar o efeito da incorporação do lodo da estação de tratamento de efluentes da indústria automobilística em material cerâmico, visando melhorar as propriedades (Retração Linear (RL), Absorção de Água (AA), Densidade Aparente (DA) e Resistência Mecânica (RM) do material cerâmico e reduzir os impactos ambientais com a utilização do lodo, substituindo em partes o uso de argilas.

2.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar o lodo e as argilas visando o seu uso na composição da massa para a produção de materiais cerâmicos;
- Desenvolver formulações que possibilitem a obtenção de telhas cerâmicas, com características que correspondam às especificações técnicas.
- Caracterizar o material cerâmico desenvolvido, em termos de testes físicos e mecânicos;
- Avaliar a influência das três variáveis de estudo (temperatura de queima, pressão de compactação e teor de adição do resíduo) na qualidade final do produto.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Reciclagem de Resíduos

Os resíduos provenientes das atividades industriais crescem em importância no cenário ambiental, uma vez que são gerados por vários tipos de processos, representando uma produção de milhões de toneladas por dia em todo o mundo. A antiga visão de que a questão ambiental se concentrava nos recursos hídricos e atmosféricos foi ampliada quando a disposição adequada de resíduos passou a ser primordial para a preservação ambiental. Daí a necessidade de se desenvolverem mecanismos para promover a conscientização e a busca de soluções para a implantação de tecnologias capazes de, a um só tempo, minimizar os impactos decorrentes da disposição destes resíduos no meio ambiente e reduzir os custos envolvidos nesta atividade (GIFFONI *et al.*, 2005).

Com a evolução dos processos industriais e o conseqüente surgimento de produtos que se tornaram de primeira necessidade, a atividade industrial adquiriu um caráter essencial na sociedade contemporânea. Embora sua importância seja indiscutível, a atividade industrial costuma ser responsabilizada por fatores de contaminação ambiental, principalmente por importantes fatores: acúmulo de matérias-primas e insumos, que envolve sérios riscos de contaminação por transporte ou disposição inadequada e ineficiência nos processos de conversão, o que implica a geração de resíduos. Dessa forma, sendo a emissão de poluentes (sólidos, líquidos e gasosos) uma conseqüência do processo produtivo, impactos danosos causados ao meio ambiente podem ser amenizados através da diminuição das quantidades descartadas. Tendo em vista que a redução da geração de resíduos, apesar de prioritária, é tecnicamente limitada, o melhor caminho a ser seguido é o da reciclagem (KRÜGER, 1995).

A geração anual de resíduos industriais perigosos no Brasil é da ordem de 2,7 milhões de toneladas, conforme estimativas apresentadas no 2º Guia de Tecnologias ambientais Brasil-Alemanha 2001-2002 e citadas pelo Informativo do Programa Bolsa de Resíduos e Negócios (SEBRAE). E apenas 600 mil toneladas, o equivalente a 22% da geração, têm tratamento, segundo a Associação Brasileira de Empresas de Tratamento de Resíduos Especiais. "Portanto, cerca de dois milhões de toneladas por ano de resíduos

perigosos devem estar sendo depositados indevidamente ou simplesmente acumulados para posterior destinação", (FIEC, 2003).

Pelas leis brasileiras e internacionais, o manejo e o tratamento dos resíduos sólidos industriais é uma responsabilidade das fontes geradoras. No caso brasileiro, no entanto, o destino final, muitas vezes é uma incógnita, em função da carência de informações geradas por estudos sistemáticos. Mesmo as informações geradas a partir de órgãos de controle ambiental não são confiáveis, uma vez que poucas são as empresas que buscam o licenciamento, e quando o fazem muitas vezes é em decorrência de processos de autuação, não representando, portanto, a realidade do universo das empresas geradoras. O fato mais preocupante é que, diariamente, estes resíduos são dispostos a céu aberto, poluindo o solo, o ar e os recursos hídricos superficiais e subterrâneos. Considerando-se a diversidade e o porte do parque industrial brasileiro, pode-se afirmar que, em termos ambientais, a quantidade e a qualidade dos produtos gerados assumem importância considerável no processo de degradação do ambiente. As questões do manejo, tratamento e destino final dos resíduos sólidos e industriais no Brasil só não são mais críticos pelo total desconhecimento da realidade, pois a desinformação conduz a uma visão equivocada e parcial do problema (LIMA, 1991).

Pode-se dizer que os resíduos sólidos são gerados de duas formas na indústria: como subprodutos dos processos industriais ou como lodos das estações de tratamento de efluentes (ETE's). Por isso, é importante o conhecimento das operações geradoras de resíduos, bem como dos fatores que afetam a geração nos processos de fabricação (TEIXEIRA, 2002).

A reciclagem pode ser definida como a reintrodução de resíduos obtidos a partir de um produto, normalmente destinado à estocagem, novamente em um processo produtivo, com economia de material e energia. No contexto reciclagem, é importante a correta definição de termos como (ESTRELA, 1996):

- **Resíduo:** utilizado para designar o que resta de um processo produtivo
- **Rejeito:** utilizado para designar o resíduo que não apresenta aplicação

- **Subproduto:** utilizado para designar um resíduo que pode ser aplicado como matéria-prima para uma série de outras indústrias.

Nesta visão, a reciclagem de resíduos é fundamental para uma sociedade apoiada no desenvolvimento sustentável (ENBRI, 1994), capaz de satisfazer as necessidades do conjunto da população do presente, sem comprometer a capacidade de sobrevivência das gerações futuras. Desta forma, o desenvolvimento de estudos visando à reciclagem (ou reutilização) dos resíduos representa uma alternativa capaz de contribuir para a utilização de matérias-primas alternativas, diminuindo os custos finais dos setores industriais geradores e consumidores dos resíduos, além de preservar o meio ambiente.

3.1.1. Impactos da Reciclagem

A reciclagem de resíduos, assim como qualquer atividade humana, também pode causar impactos ao meio ambiente. Variáveis como o tipo de resíduo, a tecnologia empregada, e a utilização proposta para o material reciclado, podem tornar o processo de reciclagem ainda mais impactante do que o próprio resíduo o era antes de ser reciclado. Dessa forma, o processo de reciclagem acarreta riscos ambientais que precisam ser adequadamente gerenciados (JOHN, 2000).

A quantidade de materiais e energia necessários ao processo de reciclagem pode representar um impacto para o meio ambiente. Todo o processo de reciclagem necessita de energia para transformar o produto ou tratá-lo de forma a torná-lo apropriado a ingressar novamente na cadeia produtiva. Tal energia dependerá da utilização proposta para o resíduo, e estará diretamente relacionado aos processos de transformações utilizados. Além disso, muitas vezes, apenas a energia não é suficiente para a transformação do resíduo. São necessárias também matérias-primas para modificá-lo física e/ou quimicamente (JOHN, 2000).

Como qualquer outra atividade, a reciclagem também pode gerar resíduos, cuja quantidade e características também vão depender do tipo de reciclagem escolhida. Esses novos resíduos nem sempre são tão ou mais simples que aqueles que foram reciclados. É possível que eles se tornem ainda mais agressivo ao homem e ao meio ambiente do que o

resíduo que está sendo reciclado. Dependendo de sua periculosidade e sua complexidade, estes rejeitos podem causar novos problemas, como a impossibilidade de serem reciclados, a falta de tecnologia para o seu tratamento, a falta de locais para dispô-los e todo o custo que isto ocasionaria. Um parâmetro que geralmente é desprezado na avaliação é o risco à saúde dos usuários do novo material, e dos próprios trabalhadores da indústria recicladora, devido à lixiviação de frações solúveis ou até mesmo pela evaporação de frações voláteis. Os resíduos geralmente são constituídos por elementos perigosos como metais pesados (Cd, Pb) e compostos orgânicos voláteis. Estes materiais mesmo quando inertes nos materiais após a reciclagem, podem apresentar riscos, pois nem sempre os processos de reciclagem garantem a imobilização destes componentes (JOHN, 2000).

Dessa forma, é preciso que a escolha da reciclagem de um resíduo seja criteriosa e pondere todas as alternativas possíveis com relação ao consumo de energia e matéria-prima pelo processo de reciclagem escolhido.

3.1.2. Identificação e Classificação dos Resíduos Sólidos

A ABNT, através da NBR 10004/04, adota a seguinte definição para resíduos sólidos:

“Resíduos sólidos”: Resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia possível.

Segundo a norma NBR 10004/04, os resíduos sólidos são classificados como:

- **Resíduos Classe I – Perigosos:** São classificados como classe I ou perigosos os resíduos sólidos ou misturas de resíduo que, em função das suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade, podem apresentar risco à saúde pública, provocando ou contribuindo para um aumento de

mortalidade ou incidência de doenças e/ou apresentar efeitos adversos ao meio ambiente, quando manuseados ou dispostos de forma inadequada.

- **Resíduos Classe II A – Não Inertes:** São classificados como II A ou resíduos não inertes os resíduos sólidos que não se enquadram na Classe I – perigosos ou na Classe II B – inertes. Estes resíduos podem ter propriedades tais como: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.
- **Resíduos Classe II B – Inertes:** São classificados como classe III ou II B ou resíduos inertes os resíduos sólidos ou mistura de resíduos sólidos que, submetidos ao teste de solubilização (Norma NBR 10006 – “Solubilização de Resíduos – Procedimento”) não tenham nenhum de seus constituintes solubilizados em concentrações superiores aos padrões definidos na Listagem G – “Padrões para o teste de Solubilização”. Como exemplo destes materiais, podem-se citar: rochas, tijolos, vidros e certos plásticos e borrachas que não são facilmente decompostos.

São considerados como resíduos sólidos tóxicos determinados resíduos do processamento industrial que apresentem, em teste de lixiviação, determinados elementos ou compostos acima de níveis fixados em normas ou regulamentos. Esses elementos ou compostos tóxicos, que conferem periculosidade ao resíduo são: cromo total, cádmio, mercúrio, chumbo, arsênio, bário, selênio, cianeto, prata, compostos organoclorados, compostos organofosforados e produtos contendo bifenil-policlorado. A presença de alguns desses elementos ou compostos acima de certa concentração, no resíduo sólido, leva a considerá-lo como perigoso, ou seja, resíduo de classe I.

Os resíduos que contêm metais pesados são perigosos para o meio ambiente e à saúde humana, pois quando depositados de forma errônea, podem infiltrar-se no solo e atingir lençóis freáticos, entrando assim no ecossistema aquático, nos rios e nos mares, sendo incorporados na cadeia alimentar, aumentando sua concentração nos seres vivos através do efeito da bioacumulação (FERGUSSON, 1990).

Os resíduos não inertes são aqueles que apresentam no teste de solubilidade, segundo NBR 10005, algum constituinte acima do recomendado, podem ainda apresentar propriedades tais como: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.

Resíduos inertes são quaisquer resíduos que, quando amostrados de forma representativa e submetidos a um contato estático ou dinâmico com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões da potabilidade de água, excetuando-se os padrões de espectro, cor, turbidez e sabor.

3.2. Indústria Cerâmica

3.2.1. O Mercado da Indústria Cerâmica no Brasil

A indústria cerâmica brasileira tem grande importância para o país, tendo participação no PIB (Produto Interno Bruto) da ordem de 1%.

O Brasil dispõe de importantes jazidas de minerais industriais de uso cerâmico, cuja produção está concentrada principalmente nas regiões sudeste e sul, onde estão localizados os maiores pólos cerâmicos do país. Dentre as diversas substâncias minerais consumidas destacam-se, em face ao volume de produção atingido, as argilas de queima vermelha ou argilas comuns, que correspondem pelo maior consumo, sendo especialmente utilizadas na cerâmica vermelha e de revestimento, às vezes constituindo a única matéria-prima da massa. Tais argilas são caracterizadas como matérias-primas de baixo valor unitário, fato este que não viabiliza o seu transporte a grandes distâncias, condicionando a instalação de unidades industriais cerâmicas o mais próximo possível das jazidas.

No tocante ao mercado consumidor, destaca-se a cerâmica vermelha pelo consumo da ordem de 70 milhões de toneladas por ano (tpa), através de cerca de 11.000 empresas de pequeno porte distribuídas pelo país, sobressaindo os estados de São Paulo, Minas Gerais, Rio de Janeiro, Rio Grande do Sul, Paraná, Santa Catarina e Bahia, como os principais produtores (TANNO *et al.*, 2000).

As reservas de argila para cerâmica vermelha são de grande porte. Este segmento produz tijolos furados, tijolos maciços, tabelas ou lajes, blocos de vedação e estruturais, telhas, manilhas e pisos rústicos.

É uma atividade de base ao possibilitar a construção civil, em geral, desde a mais simples à mais sofisticada. Muito pulverizada, em micro e pequenas empresas, quase sempre de organização simples e familiar. Levantamentos mostram que unidades produtivas, possuem em média de 25 a 30 empregados, somando entre 250.000 a 300.000 empregos.

Seu raio médio de ação quanto ao envio dos produtos está em 250 Km, a partir do qual o transporte inviabiliza. Para as telhas o alcance é maior podendo estar nos 500 Km havendo casos de 700 Km para telhas especiais.

Calcula-se que o valor da produção anual pode estar ao redor de US\$ 2.500 milhões. Essa renda fica nso locais de produção, com alto significado social na criação de emprego ao propiciar a construção em geral principalmente moradias (BUSTAMANTE *et al.*, 2000).

Tabela 1 – Dados da Produção Brasileira de Cerâmica Vermelha

Produção Brasileira	70.000.000 t
Valor da produção	US\$ 2.500.000.000
Número de empregos	300.000
Exportação	Próximo a fronteiras

Fonte: BUSTAMANTE *et al.*, 2000.

3.2.2. Matérias-primas cerâmicas

As matérias-primas cerâmicas são minerais ou acumulações de rochas com as quais se podem fabricar produtos cerâmicos a partir de seu estado natural ou com tratamento prévio (CASAGRANDE, 2002). Uma primeira subdivisão dos componentes da matéria-prima para a produção de cerâmica vermelha é a seguinte:

- a) Argila propriamente dita;
- b) Material de partícula mais grosseira que se comporta mais ou menos como inerte na produção;
- c) Impurezas de maiores dimensões (areia grossa, seixos, madeiras, fósseis, etc.);
- d) Substâncias químicas diversas.

3.2.2.1. Argilas propriamente ditas

São constituídas de complexos de sílica, alumina e água. As argilas são responsáveis pelas características típicas dos materiais para cerâmica vermelha, como a coesão, a plasticidade, a trabalhabilidade e a resistência mecânica a seco e queimado. Pode-se falar de ações recíprocas das argilas com água que, dificilmente encontráveis em outros materiais, são substancialmente caracterizados por:

- Deformabilidade de um composto de água e argila sob a ação de uma força, com possibilidade de assumir e manter uma forma qualquer;
- Endurecimento e desenvolvimento de uma notável força de coesão depois que a massa foi secada; a compactação aumenta com o aumento da temperatura, até assumir uma consistência rochosa em torno dos 900~1000°C;
- Possibilidade de reversibilidade completa do fenômeno de umidificação da massa se a temperatura de tratamento térmico não superou os 400°C aproximadamente.

Os tipos de argilas são numerosos e possuem muitos pontos em comum e comportamentos análogos em presença de água, contudo, cada um deles no estado puro se diferencia dos outros principalmente por:

- Associação de elementos químicos de natureza diversa;
- Distribuição de tamanho de partículas.

Tanto a primeira como a segunda condição são causas das diversas ligações entre a argila e a água, e subdividem as argilas em muitas famílias, das quais as mais importantes são:

- Caulinitas;
- Ilitas (haloisitas, hidromicas, cloritas);
- Montmorilonitas.

Devido à superposição de fenômenos de desagregação, de transporte e de reações químicas, é difícil encontrar tais tipos na natureza em estado puro (FACINCANI, 2002).

Nos materiais para cerâmica vermelha, a fração propriamente argilosa é constituída de uma mistura de diversas famílias. As argilas são caracterizadas pela extrema finura das partículas, que jamais são superiores aos 20 micrometros e na maior parte inferiores a dois micrometros (um micrometro corresponde a 1/1000 do milímetro). Para a produção de cerâmica vermelha as quantidades de argilas no interior da matéria-prima empregada podem variar (somente para a fração de tamanho $< 2 \mu\text{m}$) dos 15% aos 45% em massa (FACINCANI, 2002).

A afinidade das argilas com a água comporta inchamentos característicos das argilas úmidas em relação às secas. A água envolve as partículas de argila e se fixa em sua superfície distanciando-as, enquanto permite o seu recíproco deslocamento.

O aumento de volume permite a absorção de água e a contração que segue a perda de água constituem um fenômeno que interessa sobremaneira os processos de produção da cerâmica vermelha. A água que sai da argila acima de 180°C denomina-se “zeolítica”, aquela que deriva das hidroxilas, que fazem parte do retículo cristalino das argilas e sai entre 450°C e 600°C denomina-se de “cristalização” (FACINCANI, 2002).

3.2.2.2. Estrutura constituída de vários materiais de partícula grosseira

Entre os numerosos materiais, destacam-se:

- a) O quartzo, também denominado sílica livre, com fórmula SiO_2 , normalmente conhecida como areia quartzosa.

Os percentuais em massa deste componente nas matérias-primas normais, usadas na produção de cerâmica vermelha, podem variar dos 15% aos 30% aproximadamente. O seu tamanho de partícula é na maior parte superior aos 20 μm , podendo até ir além dos 200 μm . O quartzo é um dos materiais mais duros que se conhece.

- b) Carbonatos de cálcio e magnésio:

Com fórmula química CaCO_3 e MgCO_3 . Normalmente os carbonatos encontrados nos materiais argilosos para cerâmica vermelha são predominantemente de cálcio e em menor quantidade de magnésio. Os carbonatos podem estar presentes como partículas muito finas e subdivididas na massa, ou por vezes de forma grosseira, com características protuberantes (nódulos), outras vezes, como restos fósseis, com forma arredondada e fina (conchas). Os carbonatos de cálcio e magnésio durante a queima se dissociam e liberam monóxido de carbono na atmosfera gasosa do forno, enquanto os respectivos óxidos permanecem no interior do produto e podem reagir com outras substâncias presentes. A dissociação do carbonato de cálcio ocorre acima dos 800°C, aquela do carbonato de magnésio à temperatura mais baixa (aproximadamente 600°C) com notáveis absorções de calor. Os percentuais médios de carbonatos no material argiloso variam de 5% a 25% (FACINCANI, 2002).

- c) Óxidos metálicos:

Excluindo os óxidos de Ca e Mg, os mais comuns são os óxidos férrico (Fe_2O_3) e ferroso (FeO), encontráveis nos materiais comuns para cerâmica vermelha, em percentuais variáveis, até um máximo de aproximadamente 10%. Outros óxidos (de sódio – Na_2O , de potássio – K_2O) estão presentes em quantidades mínimas e em conjunto não ultrapassam

frequentemente os 5%. Além da forma livre, os óxidos derivam de transformações na fase de queima; se potássio e sódio liberam-se da matéria-prima durante a queima podem provocar vários inconvenientes, como consequência partes externas de tijolos engrossam, em parte se quebram e em parte fazem curvar a parede para o interior (FACINCANI, 2002).

d) Feldspatos:

São compostos de base silicaluminosa, presentes na argila, com partículas finíssimas. Comportam-se como inertes e somente na queima reagem com as partículas argilosas, passando a fazer parte da estrutura cristalina do material queimado (FACINCANI, 2002).

e) Micas:

São compostos de estrutura e composição muito complexa, geralmente presentes sob a forma de lamelas douradas e brilhantes, visíveis a olho nu. As micas se comportam como inertes, mas são responsáveis pela presença de flúor no material argiloso (FACINCANI, 2002).

3.2.2.3. Impurezas grosseiras

No material proveniente diretamente da jazida, frequentemente estão presentes seixos e pedras que devem ser eliminados para não comprometer o funcionamento do maquinário. Madeira, fósseis e outras impurezas podem criar problemas ao produto na fase de elaboração. A madeira, as raízes e as partes menores são eliminadas durante a pré-elaboração por meio de grelhas filtrantes.

3.2.2.4. Substâncias químicas diversas

Entre as quais se podem destacar:

a) Sulfatos e sulfetos (piritas):

Faz-se referência somente aos compostos solúveis: sulfato de sódio (Na_2SO_4), de potássio (K_2SO_4), de magnésio (MgSO_4), de cálcio (CaSO_4). A presença de piritas (FeS_2) em um material argiloso pode provocar a formação de sulfatos durante a queima, especialmente se está presente, inicialmente, um apreciável conteúdo de carbonato de cálcio.

b) Cloro e fluoreto:

Nem sempre estão presentes nos materiais para cerâmica vermelha, mas mesmo em pequenas quantidades podem despertar preocupações. O flúor, se unido ao enxofre, ataca fortemente os compostos de magnésio (amianto, fibrocimento, vermiculita, etc.), já o cloro em concentrações acima de 600 ppm, ataca e destrói compostos de aço que podem estar no interior de um forno (FACINCANI, 2002).

c) Compostos orgânicos:

Estão presentes em quantidades apreciáveis na camada superior das jazidas e que não deve jamais ser usada: no material para cerâmica vermelha, o percentual de compostos orgânicos frequentemente é negligenciável. Se presentes diminuem a porosidade do material e provocam, com frequência, trincas na secagem (FACINCANI, 2002).

3.2.3. Processamento Cerâmico

A obtenção de um produto depende de alguns fatores, como por exemplo, os aspectos econômicos do mercado, a resposta dos consumidores, as tolerâncias dimensionais, a qualidade aparente e a produtividade. A fabricação dos produtos cerâmicos constitui uma complexa interação entre matérias-primas, processos tecnológicos, pessoas e investimentos (FONSECA, 2000).

Em um processo de fabricação de cerâmica estrutural (tijolos, blocos, telhas, etc.), o ciclo produtivo consiste basicamente nas seguintes etapas:

- ✓ Preparação da argila (massa);
- ✓ Conformação;
- ✓ Secagem;
- ✓ Sinterização.

3.2.3.1. Preparação da argila

O processo de preparação da matéria-prima consiste da dosagem (formulação) e mistura das argilas. A dosagem das argilas deve ser feita de forma a promover uma pasta que atenda determinadas características para uma boa moldagem, secagem e queima. A formulação da massa pode influenciar nas características finais do bloco, como a resistência mecânica. A mistura das argilas é promovida em escala industrial, por diversos equipamentos: dosador-misturador com a finalidade de fazer a primeira mistura; destorroador ou desintegrador, cuja finalidade é reduzir os torrões em partes menores; misturador, com a finalidade de completar a mistura das argilas, dosando ou ajustando a quantidade de água necessária à plastificação, e o laminador com o objetivo de reduzir a argila pastosa a lâminas finas, fazendo-a passar entre dois cilindros em ferro fundido (RIZZATTI, 2003).

3.2.3.2. Conformação

Por conformação se entende o processo pelo qual a matéria-prima assume uma forma bem determinada. Existem alguns sistemas de conformação:

a) Extrusão

É adotada para materiais úmidos de plasticidade suficiente para permitir sua passagem através de um diagrama furado (matriz ou boquilha). A força necessária é impressa pela rotação de um eixo helicoidal no interior de um compartimento cilíndrico. Na prática se distinguem dois intervalos nos teores de umidade das massas sujeitas à extrusão, denominadas: massa úmida e massa semi-úmida (ou semi-seca). A primeira compreende umidades de 18% a 25%. Nesta gama é possível a produção de quase todos os

manufaturados de cerâmica vermelha (tijolos maciços, furados, blocos, lajotas, tavelões, chaminés, telhas extrudadas, etc.). Tal tipo de conformação é utilizado geralmente na Europa, Ásia, África, América Latina, menos naqueles países com influência da cultura anglo-saxônica. A extrusão em massa semi-úmida é escolhida para a produção de tijolos maciços ou furados com percentual de furação máximo até 20% a 25%. A umidade das massas varia entre os 13% e os 16% e os materiais argilosos empregados são provenientes freqüentemente de folhetos ou de jazimentos de baixo conteúdo de água. Tal método está muito em uso na Inglaterra, África do Sul e nos Estados Unidos.

b) Prensagem a úmido

Com este método são obtidos produtos de forma variável nas três dimensões em particular, telhas, cumeeiras, etc., menos freqüentemente tijolos e outros manufaturados para usos particulares.

c) Prensagem a seco

É empregada sobre material seco moído fino, contendo baixo percentual de umidade (3% a 5%); a massa é vertida em estampos adequadamente emborrachados, e submetida à compressão sob elevadas pressões. O produto deste modo adquire forma e assume uma resistência mecânica suficiente para permitir a superposição em várias camadas. Os produtos prensados a seco possuem dimensões relativamente pequenas; são tijolos maciços com percentual de furação máxima de 10%. Para dimensões maiores são necessárias prensas especiais para pressões de centenas de toneladas.

Com tal método de conformação são obtidas medidas muito precisas em consequência das menores variações de volume devido à falta de retração na secagem.

d) Conformação à mão em massa mole

Uma menção particular merece a conformação de tijolos à mão.

Por longo tempo ela representou a única possibilidade de produção quando as máquinas ainda não existiam, e foi praticada mesmo depois da introdução das máquinas, devido ao particular apreço pelo produto. Para a conformação à mão se preparavam massas com material abundantemente umidificado e contendo quantidades tais de desplastificantes (areia silicosa) para manter a plasticidade dentro de valores meio baixos. A massa assim preparada era introduzida em várias formas de madeira abertas em uma face, batendo e comprimindo, numa operação repetitiva.

As operações de batida e compressão tinham a finalidade de encher totalmente o estampo até os cantos, de fazer sair o ar eventualmente retido nas cavidades, e de permitir a soldagem de todas as partes introduzidas no estampo em sucessão. O material excedente era retirado raspando o estampo com um pedaço de madeira, se virava o estampo e se extraía o tijolo. Na ausência de secadores artificiais, os tijolos eram dispostos de cotovelo sobre uma área plana para uma primeira secagem parcial. Adquirida uma suficiente resistência os tijolos eram recolhidos e dispostos em camadas superpostas para posterior secagem.

A conformação à mão sempre necessitou muita mão-de-obra, e por isso, foi gradualmente abandonada nos países industrializados. Contudo, em zonas pobres, nas quais a mão-de-obra é abundante, tal método ainda permite a produção de cerâmica vermelha sem o emprego de grandes capitais

As características principais dos tijolos à mão são, de um lado a superfície rugosa, irregular, e de outro uma maior homogeneidade interna, em relação aos tijolos maciços produzidos à máquina. A homogeneidade das estruturas do tijolo à mão tem representado um importante apreço para os construtores de paredes e de fornos para cerâmica (fornos Hoffman, fornos túnel, etc.), até quando as diferenças de custo entre tijolo à mão e aquele refratário não se tornaram tais, de dar preferência a este último, mesmo em consideração às suas maiores características térmicas.

e) Conformação à máquina em massa mole

Considerando os aspectos estéticos e qualitativos dos tijolos conformados à mão, descritos no item d, foram construídos recentemente estabelecimentos nos quais o processo de conformação em massa mole foi totalmente mecanizado.

As operações mecanizadas compreendem, na fase de conformação:

- A regulação da alimentação da massa;
- O preenchimento simultâneo de uma série de estampos;
- As sucessivas operações de prensagem e nivelamento da massa nos estampos;
- A extração dos tijolos dos estampos mediante tombamento sobre tábuas ou telas metálicas para envio à secagem;
- A limpeza e lavagem dos estampos;
- A operação de distribuição de areia nos estampos para obter um descolamento fácil dos tijolos e aderência da areia nas superfícies.

3.2.3.3. Secagem

É tão importante como o cozimento. Se a argila foi levada úmida para o forno, a umidade interior ficará retida pela crosta externa. Nesta operação é retirada unicamente a água agregada, ou de amassamento, que resta na massa após a extrusão, deixando uma pequena percentagem, necessária para manter a resistência do bloco para o seu manuseio. Deve ser lenta e uniforme, a fim de que a água seja eliminada igualmente de toda a massa de forma gradual (RIZZATTI, 2003).

3.2.3.4. Queima

Nessa operação, conhecida também por sinterização, os produtos adquirem suas propriedades finais. As peças, após secagem, são submetidas a um tratamento térmico a

temperaturas elevadas, que para a maioria dos produtos situa-se em 800°C a 1700°C, em fornos contínuos ou intermitentes que operam em três fases:

- Aquecimento da temperatura ambiente até a temperatura desejada;
- Patamar durante certo tempo na temperatura especificada;
- Resfriamento até temperaturas inferiores a 200°C.

O ciclo de queima compreendendo as três fases, dependendo do tipo de produto, pode variar de alguns minutos até vários dias. Durante esse tratamento ocorre uma série de transformações em função dos componentes da massa, tais como: perda de massa, desenvolvimento de novas fases cristalinas, formação de fase vítrea e a soldagem dos grãos. Portanto, em função do tratamento térmico e das características das diferentes matérias-primas são obtidos produtos para as mais diversas aplicações (ABC, 2008).

3.3. Caracterização dos materiais cerâmicos

As propriedades dos materiais cerâmicos são determinadas pelas características atômicas e microestruturas dos materiais que os compõem. Essas características são influenciadas pela seleção das matérias-primas e pelo processo de fabricação (REED, 1995).

3.3.1. Absorção de água

A absorção de água de um material cerâmico sinterizado é um parâmetro utilizado para medir a porosidade aberta e avaliar a fundência do material. É definido como o ganho de massa em porcentagem dos materiais cerâmicos quando submetidos à imersão em um banho com água em ebulição durante um período determinado (CASAGRANDE, 2002).

A absorção de água é um índice muito importante, pois reflete diretamente a sinterização da peça queimada. A sinterização é um fenômeno complexo e bem conhecido que causa fechamento do corpo durante a queima (VILLAGRES, 2008).

3.3.2. Retração linear

A retração é a tendência que a argila tem em diminuir de volume pela perda de umidade por secagem e queima. O volume da peça prensada é a soma do volume das partículas sólidas e dos poros entre as mesmas. Na queima, durante o aquecimento, inicia-se um processo de formação de fases líquidas no interior do produto, em decorrência da fusão parcial dos componentes menos refratários presentes na massa. À medida que se aumenta a temperatura de queima, o volume de fases líquidas também aumenta. Além disso, o aumento da temperatura provoca a redução da viscosidade das fases líquidas, facilitando assim o seu escoamento para dentro dos espaços vazios, por forças de capilaridade, e a fase líquida provoca a aproximação das partículas. Essa aproximação, por sua vez, resulta em uma diminuição do volume de poros e na retração da peça. A retração linear de queima depende fundamentalmente da densidade aparente da peça prensada, da composição da massa e das condições de queima (MELCHIADES *et al*, 2001).

3.3.3. Densidade aparente

Relacionando diferentes pressões de compactação empregadas, a densidade aparente após a secagem aumenta linearmente com o aumento da pressão de compactação. Como a densidade do compactado é dada pela razão entre a massa e o volume do mesmo e a massa permanece constante durante a compactação, a forma de se aumentar a densidade é através do volume. Portanto, a densificação depende da facilidade com que os grânulos se deformam plasticamente, ou seja, da sua plasticidade (AMORÓS, 1983).

A absorção de água e a retração linear de queima diminuem com o aumento da densidade da peça seca e o módulo de ruptura à flexão aumenta. A densidade aparente do pó cerâmico aumenta com uma conveniente distribuição do tamanho de partículas, principalmente com a maior quantidade de partículas finas (CASAGRANDE, 2002).

A técnica mais comum utilizada para medidas de densidade aparente de corpos é através do princípio de Arquimedes para deslocamento de fluidos, no qual o material é submerso em um banho de mercúrio, e através de um balanço de forças é possível encontrar sua densidade aparente.

3.3.4. Porosidade

A porosidade (aberta, fechada e total) é um importante parâmetro de densidade. Esta propriedade pode ter uma forte influência nas propriedades de um material cerâmico, como por exemplo, reduzir a resistência e permitir a permeabilidade de gases ou líquidos.

As argilas de partículas mais grosseiras apresentam menor contato entre elas e, portanto, menor grau de reação entre partículas durante a queima, dando lugar a uma porosidade interpartículas. A máxima densificação e a mínima porosidade se obtêm quando a distribuição de tamanho de partículas é bastante aberta, de tal forma que permite que as partículas menores ocupem os interstícios entre as partículas maiores. A porosidade final do produto queimado é influenciada pela porosidade inicial do material recém formado verde, seco, da formação da fase líquida na queima, e o rearranjo das fases cristalinas (SANCHES-MUÑOZ *et al*, 2002).

As técnicas mais utilizadas para avaliar a porosidade do material cerâmico são a porosimetria de mercúrio e a análise microscópica (análise de imagens) (REED, 1995).

3.3.5. Módulo de ruptura à flexão

A resistência mecânica de um material cerâmico está diretamente ligada à força de coesão entre as partículas e o produto seco é normalmente menos resistente que o mesmo sinterizado. Durante o aumento da temperatura de queima, antes mesmo de atingir a temperatura ideal, ocorre modificação das fases cristalinas da argila; desse ponto em diante não é mais possível a irreversibilidade do fenômeno de afinidade com a água. Na temperatura máxima ocorrem reações químicas e com isso a formação de nova fase cristalina e fusões parciais (fase líquida); finalmente consolidação do material através da formação de uma estrutura, que em processo de resfriamento torna-se rígido e com mais resistência que o material seco (PADILHA, 1997).

3.4. Classificação dos produtos cerâmicos

A classificação dos materiais cerâmicos estruturais é designada aos diferentes tipos de produtos acabados (tijolos, blocos, telhas e etc.). No presente trabalho, tal classificação será restrita somente às telhas. A tabela 2 abaixo apresenta as especificações dos diferentes tipos de telhas produzidos no Brasil, de acordo com as seguintes normas: NBR 7172 (1987) para telha do tipo francesa, NBR 9601 (1986) para telhas do tipo capa e canal e NBR 13582 (2002) para telhas do tipo romana.

Tabela 2 - Classificação de telhas segundo NBR 7170 (1987) / NBR 9601 (1986) / NBR 13582 (2002).

Classificação	Resistência Mecânica (Kgf/cm²)	Absorção de Água (%)
Tipo francesa	>70	<20
Tipo romana	>100	<18
Tipo capa e canal	>130	<20

Fonte: NBR 7170 (1987) / NBR 9601 (1986) / NBR 13582 (2002) *apud* BASTOS, 2003.

3.5. Reciclagem de resíduos sólidos e incorporação em cerâmica estrutural

Qualquer atividade humana é por natureza geradora de resíduos. As atividades industriais por sua natureza são grandes geradoras de resíduos, sejam sólidos, líquidos ou gasosos, os quais devem ser gerenciados corretamente visando à minimização de custos e redução do potencial de geração de impactos ambientais. Os resíduos sólidos, em função de sua natureza, podem gerar impactos, à atmosfera, solo, lençol freático e ecossistema, durante todo seu ciclo de vida, seja nas dependências da empresa e, principalmente, em sua etapa de destinação final, a qual normalmente é externa à empresa. Um adequado sistema de gestão de resíduos, para atender plenamente às diretrizes atuais de proteção ambiental e responsabilidade social, deve ter por objetivo, em ordem decrescente de prioridade, a eliminação, minimização, reuso ou reciclagem dos resíduos (UNIÁGUA, 2008).

É com este intuito de reciclagem e minimização da poluição ambiental que as indústrias cada vez mais investem em alternativas de reuso de resíduos em seu processo produtivo. Além da responsabilidade ambiental ser cumprida, é possível também reduzir custos devido ao menor gasto de matérias-primas para produção de seus produtos. A indústria de cerâmica estrutural (tijolos, blocos, telhas, etc.) é um exemplo da incorporação de resíduos sólidos; cada vez mais pesquisas vêm sendo paulatinamente realizadas a fim de identificar resíduos que possam dar ao produto final condições necessárias e satisfatórias de uso, proporcionando assim uma reciclagem de resíduos e conseqüentemente a diminuição dos gastos de produção.

Vários são os resíduos industriais absorvidos pela indústria cerâmica, podendo-se citar os resíduos de mineração, da indústria de papel e celulose, metalúrgica, etc. que, independente de sua origem, têm utilização cada dia maior como matérias-primas alternativas na indústria cerâmica. As massas utilizadas na indústria de cerâmica tradicional são de natureza heterogênea, geralmente constituídas de materiais plásticos e não plásticos, com um vasto espectro de composições, motivo pelo qual permitem a presença de materiais residuais de vários tipos, mesmo em porcentagens significantes. Desta forma, a reciclagem e a reutilização de resíduos provenientes de diferentes processos industriais, como matérias-primas cerâmicas, têm sido objeto de pesquisas em diversas instituições (MENEZES *et al*, 2002).

VIEIRA *et al.*, (2007) avaliaram a incorporação do resíduo da indústria siderúrgica para a fabricação de telhas e tijolos, a utilização da lama fina de aciaria foi utilizada na argila em proporções de até 20% em peso, corpos-de-prova foram queimados a 800°C, os resultados mostraram que a utilização do resíduo aumenta a quantidade de hematita na cerâmica, contribuindo para o enaltecimento da cor avermelhada, embora a adição acima de 5% na massa provoca a não aderência dos aglomerados porosos da lama fina de aciaria à matriz argilosa, os resultados indicaram ser perfeitamente viável a reciclagem da lama fina de aciaria em cerâmica argilosa.

O trabalho de MOREIRA *et al.*, (2005) demonstra a viabilidade da incorporação de resíduos sólidos provenientes de rochas ornamentais do tipo gnaiss em cerâmica vermelha; o resíduo é gerado a partir da extração e do corte das rochas formando uma

elevada quantidade de resíduos em forma de lama abrasiva. Os resultados mostraram que corpos cerâmicos contendo até 20% em peso do resíduo possuem propriedades promissoras (retração linear, absorção de água e resistência mecânica) para serem utilizados na fabricação de tijolos maciços, blocos cerâmicos e telhas, dependendo da temperatura de queima.

Teixeira *et al.* (2002) estudaram a reciclagem do lodo da estação de tratamento de água (ETA). O resíduo foi adicionado a uma massa cerâmica previamente caracterizada e as propriedades de absorção de água, porosidade e tensão de ruptura à flexão foram avaliadas. A incorporação de até 10% de lodo à massa cerâmica padrão não alterou significativamente as propriedades analisadas, comprovando então a viabilidade da reciclagem do lodo para produção de materiais de cerâmica estrutural.

Menezes *et al.* (2007) investigaram a utilização dos resíduos sólidos provenientes da indústria de mineração e beneficiamento de caulim, o resíduo que é constituído basicamente de caulinita, quartzo e mica e com larga distribuição de tamanho de partículas mostrou ser eficaz para a incorporação em cerâmica estrutural, podendo ser adicionada uma quantidade de até 50% em peso do material para a produção de tijolos e telhas, representando uma significativa economia de matérias-primas para os produtores cerâmicos e uma alternativa economicamente viável, devido ao seu grande volume de produção para os mineradores e beneficiadores de caulim.

Vieira *et al.* (2006) estudaram a possibilidade da incorporação do resíduo oleoso do setor petrolífero, também conhecido como borra de petróleo encapsulada, obtido através da separação de água e óleo realizado na plataforma marítima após a extração do petróleo e então encapsulada com 20% em massa de bentonita. Foram avaliadas as propriedades físicas e mecânicas de uma massa argilosa com adição do resíduo na proporção de até 10% em peso e posteriormente queimadas a 900°C. Os resultados mostram que o resíduo possibilitou uma melhora na performance técnica da cerâmica, com incremento na densidade aparente, redução da absorção de água e incremento na resistência mecânica; já no caso das propriedades de queima, os resultados obtidos são atribuídos à melhora das reações de sinterização com a incorporação de resíduo oleoso devido ao seu poder calorífico, decorrente do seu conteúdo de hidrocarbonetos.

4. METODOLOGIA

4.1 Caracterização das Matérias-Primas

4.1.1 Caracterização do Subproduto industrial

O resíduo industrial utilizado neste trabalho, resultante do tratamento de resíduos da indústria automobilística, é proveniente da montadora de veículos RENAULT, situada no município de São José dos Pinhais, região metropolitana de Curitiba, estado do Paraná.

O lote de resíduo foi submetido à secagem em estufa a 110°C durante 24 horas. O percentual de umidade foi de 69%.

O subproduto industrial foi então caracterizado através das técnicas de fluorescência de raios-X e difração de raios-X.

4.1.2 Caracterização das Matérias-Primas Argilosas

A argila utilizada neste trabalho é proveniente da olaria da região de São José dos Pinhais, região metropolitana de Curitiba, estado do Paraná.

As amostras já estavam conformadas em forma de tijolos e foram desintegradas e submetidas à secagem em estufa a 110 °C durante 24 horas. O percentual de umidade foi de 27%.

A argila foi caracterizada através das técnicas de fluorescência de raios-X, difração de raios-X e difração a laser.

4.2. Planejamento Experimental

Em análise estatística uma série de conceitos e notações deve ser empregada. Supondo-se um experimento onde se procura verificar qual a melhor condição de compactação de uma placa cerâmica, denominam-se fatores as variáveis em estudo: percentual de resíduo, temperatura e pressão de compactação.

Níveis são os valores dados aos fatores, como a variação do percentual de resíduo adicionado à massa cerâmica, para o exemplo anterior. Tratamentos são as combinações dos fatores com todos os seus níveis, ou seja, as várias combinações incluindo os diferentes teores de resíduos, temperaturas e pressões de compactação.

Variável de resposta é a propriedade ou o fenômeno que está sendo analisada, como por exemplo, densidade aparente dos compactos, força para ruptura por flexão ou absorção de água. Erro experimental é a variação ou flutuação de uma observação ou medida; é uma variável aleatória e não controlável (BERNARDIN, 2003).

Quando uma determinada propriedade é medida, ou seja, quando dados são coletados, há sempre uma variação dos valores dos mesmos. Uma propriedade medida nunca é absoluta: uma avaliação, no caso a densidade aparente, nunca terá exatamente o mesmo valor em todas as amostras; uma compactação, por melhor que seja efetuada, nunca terá o mesmo desempenho em todas as amostras cerâmicas. É inerente a toda medição uma variação em torno de um valor central. Esta flutuação é devida a fatores não controláveis e inevitáveis, chamados de erros experimentais (BERNARDIN, 2003).

Assim, um conjunto de valores observados de uma propriedade ou fenômeno em estudo, denominada variável aleatória, estrutura-se segundo uma distribuição de probabilidades. Um tipo de distribuição é a normal, com média $\mu = \sum y/n$ e variância $\sigma^2 = \sum (y - \mu)^2 / (N - 1)$, onde y é um valor sendo medido e N é o número de medidas, ou seja, o número de replicações. Observa-se que, como σ^2 é obtido do somatório do quadrado de uma diferença (SQ), $\sum (y - \mu)^2$ é definido em análise estatística como soma dos quadrados. O valor $N - 1$ é denominado número de graus de liberdade de SQ,

indicando quantos valores medidos são totalmente independentes, ou seja, sua medida não interfere na medida de outro valor (BERNARDIN, 2003).

As observações, ou seja, as medidas realizadas podem ser descritas segundo um modelo estatístico de regressão linear genérico:

$$y_{ij} = \mu + \tau_i + \varepsilon_{ij} \begin{cases} i = 1, 2, \dots, a \\ j = 1, 2, \dots, n \end{cases} \quad \text{Eq. 1}$$

onde y é a medida realizada, μ é a média de todas as medidas, τ é a medida do efeito de uma variável de estudo e ε é a componente de erro aleatória. O efeito é a medida do desvio de um valor em relação à média geral, também sendo uma soma de quadrados, mas associada a um fator (análise da densidade aparente, neste caso) e não ao erro experimental.

O modelo de análise de variância a três fatores, ou para três variáveis sendo estudadas, é:

$$y_{abcn} = \mu + \tau_a + \beta_b + \gamma_c + (\tau\beta)_{ab} + (\tau\gamma)_{ac} + (\beta\gamma)_{bc} + (\tau\beta\gamma)_{abc} + \varepsilon_{abcn} \quad \text{Eq. 2}$$

que é o modelo de regressão linear. O modelo de regressão quadrático é um pouco mais complexo (BERNARDIN, 2003).

A maneira usual de se fazer uma experimentação é pelo estudo de uma variável a cada vez: fixam-se todas as outras variáveis em determinado valor ou nível e altera-se apenas uma variável. Tal procedimento não permite a exploração das possíveis combinações de efeitos.

Se, por exemplo, no estudo da queima de cerâmica vermelha com adição de resíduo de tintas automotivas deseja-se estudar o efeito da quantidade de resíduo adicionado ou da pressão de compactação utilizando-se o modelo de variação de um fator por vez, não será possível avaliar qual destes fatores é predominante no resultado final, a densidade aparente da placa, mas apenas uma condição a cada vez.

O efeito de um fator é definido como a alteração produzida na resposta (a propriedade sendo medida) quando este fator é alterado de um valor fixo para outro. Isto é chamado efeito principal, pois se refere às variáveis iniciais sendo estudadas. No exemplo do estudo de adição de resíduo em cerâmicas, o efeito de determinado teor de resíduo é obtido quando se altera o mesmo de A para B, verificando-se o que ocorreu com determinada propriedade.

Como em planejamento fatorial é possível a variação de todos os fatores (as variáveis de estudo) ao mesmo tempo, se a tendência de variação do efeito de um fator B não for o mesmo de um fator A, diz-se que existe interação entre A e B; assim, quando os percentuais de duas condições A e B são alterados de x para y, se a resposta medida não tiver a mesma tendência para ambas, há interação entre A e B, chamado efeito AB (BERNARDIN, 2003).

Para se estudar o efeito das variáveis principais e suas interações é utilizado o planejamento fatorial completo, que prevê o efeito das interações entre todos seus fatores. Porém, o número de experimentos pode tornar-se muito elevado se houverem muitos fatores ou níveis. Para experimentos mais rápidos pode-se utilizar o planejamento fatorial fracionado, que desconsidera as interações, projeto utilizado neste estudo.

Para análise dos resultados da experimentação utiliza-se a técnica de análise de variância (ANAVA ou ANOVA). Nesta, a variação dos resultados de um experimento em relação a outro é obtida pela soma quadrática dos seus efeitos, dada por:

$$SQ_T = \sum y_{abcn}^2 - \frac{(\sum y_{abcn})^2}{abcn} \quad \text{Eq. 3}$$

As somas dos quadrados para os efeitos principais são encontradas a partir dos totais dos fatores A, B e C, resultando em:

$$SQ_A = \frac{(\sum y_a)^2}{bcn} - \frac{(\sum y_{abcn})^2}{abcn}; SQ_B = \frac{(\sum y_b)^2}{acn} - \frac{(\sum y_{abcn})^2}{abcn} \text{ e } SQ_C = \frac{(\sum y_c)^2}{abn} - \frac{(\sum y_{abcn})^2}{abcn} \quad \text{Eq. 4}$$

Para se obter as somas dos quadrados para as interações a dois fatores são necessários os totais para as células A×B, A×C e B×C (BERNARDIN, 2003):

$$\begin{aligned}
 SQ_{AB} &= \frac{(\sum y_{ab})^2}{cn} - \frac{(\sum y_{abcn})^2}{abcn} - SQ_A - SQ_B; SQ_{AC} = \frac{(\sum y_{ac})^2}{bn} - \frac{(\sum y_{abcn})^2}{abcn} - SQ_A - SQ_C \text{ e} \\
 SQ_{BC} &= \frac{(\sum y_{bc})^2}{an} - \frac{(\sum y_{abcn})^2}{abcn} - SQ_B - SQ_C
 \end{aligned}
 \tag{Eq.5}$$

A soma dos quadrados para a interação a três fatores é dada por:

$$SQ_{ABC} = \frac{(\sum y_{abc})^2}{n} - \frac{(\sum y_{abcn})^2}{abcn} - SQ_A - SQ_B - SQ_C - SQ_{AB} - SQ_{AC} - SQ_{BC}
 \tag{Eq. 6}$$

A soma dos quadrados para o erro é encontrada subtraindo-se a soma dos quadrados relativa a cada efeito principal e cada interação da soma dos quadrados total

$$SQ_E = SQ_T - SQ_A - SQ_B - SQ_C - SQ_{AB} - SQ_{AC} - SQ_{BC} - SQ_{ABC}
 \tag{Eq. 7}$$

A análise de variância está resumida na tabela 3, onde FV é a fonte de variação do experimento (os efeitos principais e suas interações), SQ são as somas dos quadrados, gl são os graus de liberdade, MQ são os quadrados médios e F_0 é o teste de significância.

Tabela 3 - Análise de variância para o modelo de efeitos fixos a três fatores

FV	SQ	gl	MQ	F₀
A	SQ _A	a - 1	MQ _A	MQ _A /MQ _{erro}
B	SQ _B	b - 1	MQ _B	MQ _B /MQ _{erro}
C	SQ _C	c - 1	MQ _C	MQ _C /MQ _{erro}
AB	SQ _{AB}	(a - 1)(b - 1)	MQ _{AB}	MQ _{AB} /MQ _{erro}
AC	SQ _{AC}	(a - 1)(c - 1)	MQ _{AC}	MQ _{AC} /MQ _{erro}
BC	SQ _{BC}	(b - 1)(c - 1)	MQ _{BC}	MQ _{BC} /MQ _{erro}
ABC	SQ _{ABC}	(a - 1)(b - 1)(c - 1)	MQ _{ABC}	MQ _{ABC} /MQ _{erro}
erro		abc(n - 1)	MQ _{erro}	
total		(abcn) - 1		

Fonte: BERNARDIN, 2003

A significância dos efeitos em delineamento experimental é obtida pelo teste de hipóteses: como os quadrados médios são todos relacionados à variância, então a relação $MQ_{efeitos}/MQ_{erro}$ chamada teste F_0 é uma medida da importância da variável em estudo.

O teste é feito por comparação: o F_0 calculado é comparado a um F_0 tabelado. Com os números de graus de liberdade do numerador e do denominador da razão $MQ_{efeitos}/MQ_{erro}$, obtém-se um valor para $F_{0(tabelado)}$, para vários graus de confiabilidade, por exemplo, 90%, 95%, 99%. Este valor é comparado ao calculado: se for menor que o calculado, $F_{0(calculado)} > F_{0(tabelado)}$, então a hipótese é verdadeira, ou seja, o fator analisado é significativo.

Os métodos de regressão são utilizados como um modelo de otimização, onde se exploram as relações existentes entre as variáveis estudadas. O modelo de regressão é ajustado aos valores medidos da propriedade em análise. A forma funcional da relação

entre y, a variável medida, e os fatores estudados, normalmente é desconhecida. Assim, os modelos polinomiais são amplamente utilizados como funções de aproximação.

A utilização de planejamento experimental justifica-se porque em experimentação é necessário que a variabilidade decorrente de fontes estranhas seja sistematicamente controlada. Quando, no experimento de adição de resíduo à cerâmica, as várias combinações são comparadas entre si, deve-se evitar que certas condições – umidade ambiente, temperatura ambiente, diferentes operadores – influam no resultado final. Como se deseja que o erro experimental seja o menor possível, ou seja, que a experimentação reflita apenas os efeitos das variáveis sendo analisadas, as variações devidas a essas fontes externas devem ser eliminadas (BERNARDIN, 2003).

O planejamento fatorial, como é um planejamento particionado ou em blocos, garante que as variações entre as formulações sejam eliminadas, pois cada tratamento (formulação) contém todas as variáveis sendo analisadas simultaneamente.

Como descrito anteriormente, neste estudo foi utilizado planejamento fatorial fracionado utilizando-se três fatores (percentual de resíduo, temperatura de queima e pressão de compactação) variado em três níveis cada (0%, 5% e 10%; 800°C, 1000°C e 1200°C; 300kgf/cm², 350kgf/cm² e 400kgf/cm²). O uso de três níveis no lugar de dois dá-se quando se pressupõe que o experimento tem comportamento não linear, ou seja, usa-se uma regressão quadrática para a análise dos resultados.

Para três fatores a três níveis o planejamento fatorial completo resultaria em 27 experimentos (3^3), muito extenso para os objetivos do trabalho. Neste caso optou-se por uma experimentação com projeto fatorial fracionado. No projeto fatorial fracionado as interações (ver seção anterior) são utilizadas para construir novos fatores mais simples, fazendo seus níveis idênticos aos níveis das interações, descartando estas interações da análise final. Ganha-se em tempo de execução dos experimentos, mas as interações não são analisadas no caso de projeto fatorial fracionado.

No presente trabalho optou-se por um projeto fatorial do tipo (3^{3-1}), ou seja, três fatores analisados variados em três níveis cada, mas com as interações confundidas com os

fatores principais, formando um bloco de análises com nove experimentos, segundo a tabela 4.

Tabela 4 - Planejamento fatorial fracionado tipo 3⁽³⁻¹⁾ três fatores, três níveis e um bloco

Ensaio	% de resíduo	Temperatura (°C)	Pressão de compactação (kgf/cm ²)
1	0	800	300
2	0	1000	400
3	0	1200	350
4	5	800	400
5	5	1000	350
6	5	1200	300
7	10	800	350
8	10	1000	300
9	10	1200	400

4.3. Formulação das Massas Cerâmicas

As misturas cerâmicas foram processadas através de moagem a seco. O resíduo industrial deve ser adicionado na etapa de moagem, em função das diferenças de tamanho de partículas entre as matérias-primas argilosas e o subproduto industrial. A massa cerâmica foi então armazenada em sacos plásticos distinguindo as três composições do resíduo na mistura (0, 5 e 10%). Após a moagem, as massas foram umidificadas com (8,0±0,5)% de água em massa, granuladas manualmente em sacos plásticos e peneiradas em malha 18 mesh (841µm) para homogeneizar e facilitar a prensagem. A distribuição de tamanho de partículas das misturas em pó foi obtida através da técnica por difração a laser.

Após a etapa de mistura, corpos-de-prova foram preparados com dimensões de 60x20x5 mm³. Os corpos-de-prova foram obtidos por compactação uniaxial em prensa hidráulica laboratorial da marca Servitech modelo CT 320, utilizando pressões de compactação de 300 kgf/cm², 350 kgf/cm² e 400 kgf/cm².

As peças depois de prensadas foram secas em estufa em temperatura de $110\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ até atingir massa constante. Os corpos-de-prova posteriormente foram sinterizados em forno Linn Elektro Therm (temperatura máxima de 1300°C) nas temperaturas de 800°C , 1000°C e 1200°C , com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, permanecendo no patamar de queima por 2 horas. Após o ciclo da queima as amostras foram resfriadas por convecção natural até atingir temperatura ambiente.

4.4. Caracterização dos Materiais Cerâmicos

Para a caracterização dos materiais, os corpos-de-prova queimados foram submetidos aos seguintes ensaios: retração linear (RLQ), densidade aparente (DAQ), absorção de água (AA) e resistência mecânica à flexão (RMF). Foram utilizados sete corpos-de-prova (medidas) para cada propriedade física.

4.4.1. Absorção de Água

Os ensaios de absorção de água foram realizados de acordo com a norma NBR 13818 (Anexo B, 1997), com imersão em água fervente durante 2 horas. A equação 8 mostra como foi calculado o percentual de água absorvida.

$$AA = \frac{M_u - M_s}{M_s} \times 100 \quad \text{Eq. 8}$$

Onde:

AA = Absorção de água (%)

M_u = Massa do corpo-de-prova úmido (g)

M_s = Massa do corpo-de-prova seco (g)

4.4.2. Densidade Aparente

Para a determinação da densidade aparente das amostras secas (DAS) e das amostras sinterizadas (DAQ), utilizou-se a técnica da imersão em mercúrio (Hg) baseada no princípio de Arquimedes, segundo a norma ISO 10545 (1995). Foi utilizado um densímetro disponível no Laboratório de Materiais e Corrosão da UFSC. O ensaio foi realizado em local ventilado para evitar a contaminação com o mercúrio. A densidade é dada pela equação:

$$D_{ap} = \frac{m_s}{m_m} \times d_{Hg} \quad \text{Eq. 9}$$

Onde:

D_{ap} = Densidade aparente (g/cm^3)

M_s = Massa da peça seca (g)

M_m = Massa da peça submersa em mercúrio (g)

d_{Hg} = Densidade do mercúrio ($13,5325 \text{ g/cm}^3$)

4.4.3. Retração Linear

A retração linear (RLQ) foi determinada mediante a variação do comprimento dos corpos-de-prova após a queima. As medidas foram realizadas utilizando um paquímetro, com resolução de 0,01mm. Para o cálculo da RLQ foi utilizada a seguinte equação:

$$RLQ = \frac{L_i - L_f}{L_i} \times 100 \quad \text{Eq. 10}$$

Onde:

RLQ = Retração linear de queima (%)

L_i = Comprimento inicial do corpo-de-prova (cm)

L_f = Comprimento final do corpo-de-prova (cm)

4.4.4. Resistência Mecânica à Flexão

A resistência mecânica das peças após a queima (RMFQ) foi determinada através do módulo de ruptura à flexão em três pontos. O ensaio foi realizado conforme a norma NBR 13818 (Anexo C, 1997), utilizando um flexímetro digital EMIC. A equação 11 mostra o cálculo da resistência mecânica (módulo de resistência à flexão).

$$RMFQ = \frac{3 \times F \times L}{2 \times b \times e^2} \quad \text{Eq. 11}$$

Onde:

RMFQ = Resistência mecânica à flexão de queima (kgf/cm²)

F = Força de ruptura (kgf)

L = distância entre os suportes (cm)

b = Comprimento do corpo-de-prova (cm)

e = mínima espessura medida na seção de ruptura (cm)

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização das Matérias-Primas

A argila e o lodo industrial são materiais cujas propriedades dependem da composição. Quando o objetivo é utilizar um resíduo industrial como subproduto visando uma determinada aplicação, é importante a realização de diversas análises e testes, a fim de se avaliar as condições das matérias-primas para sua aplicação na indústria cerâmica.

5.1.1. Subproduto Industrial

5.1.1.1. Análise Química do subproduto Industrial

A Tabela 5 apresenta os resultados para a análise química do lodo industrial. As amostras para análise foram britadas, quarteadas, pulverizadas, homogeneizadas e secas a 100°C. A varredura química é executada a partir de pastilha prensada e analisada através do método de fluorescência de raios X. A análise de perda ao fogo foi realizada em mufla, ficando a amostra por três horas a 1000°C.

Tabela 5 – Análise Química do Subproduto Industrial

Elemento	Quantidade (%)
Fe ₂ O ₃	23,66
P ₂ O ₅	15,18
CaO	14,35
MgO	2,54
SiO ₂	2,14
Zn	1,25
TiO ₂	0,81
Ni	0,77
MnO	0,71
Al ₂ O ₃	0,52
Na ₂ O	0,40
SO ₃	0,38
K ₂ O	0,37
Cl	0,16
Y	0,13
Sr	0,05
Perda ao fogo	36,58

Os constituintes majoritários do lodo industrial são Fe₂O₃, P₂O₅ e CaO, os quais representam mais de 53% da composição. Observa-se a presença de alguns constituintes minoritários como o MgO e SiO₂. O conteúdo de matéria orgânica e umidade presente na amostra é evidenciado pelo valor de perda ao fogo, alcançando mais de 36% de sua composição.

5.1.1.2. Caracterização Mineralógica do Subproduto Industrial

A figura 1 apresenta o difratograma de raios X do lodo industrial. A análise do difratograma mostra que o lodo é formado pelas fases cristalinas calcita (CaCO₃), quartzo (SiO₂), cloroapatita ([Ca₅(PO₄)₃.(Cl,OH)] e goethita ([FeO(OH)]).

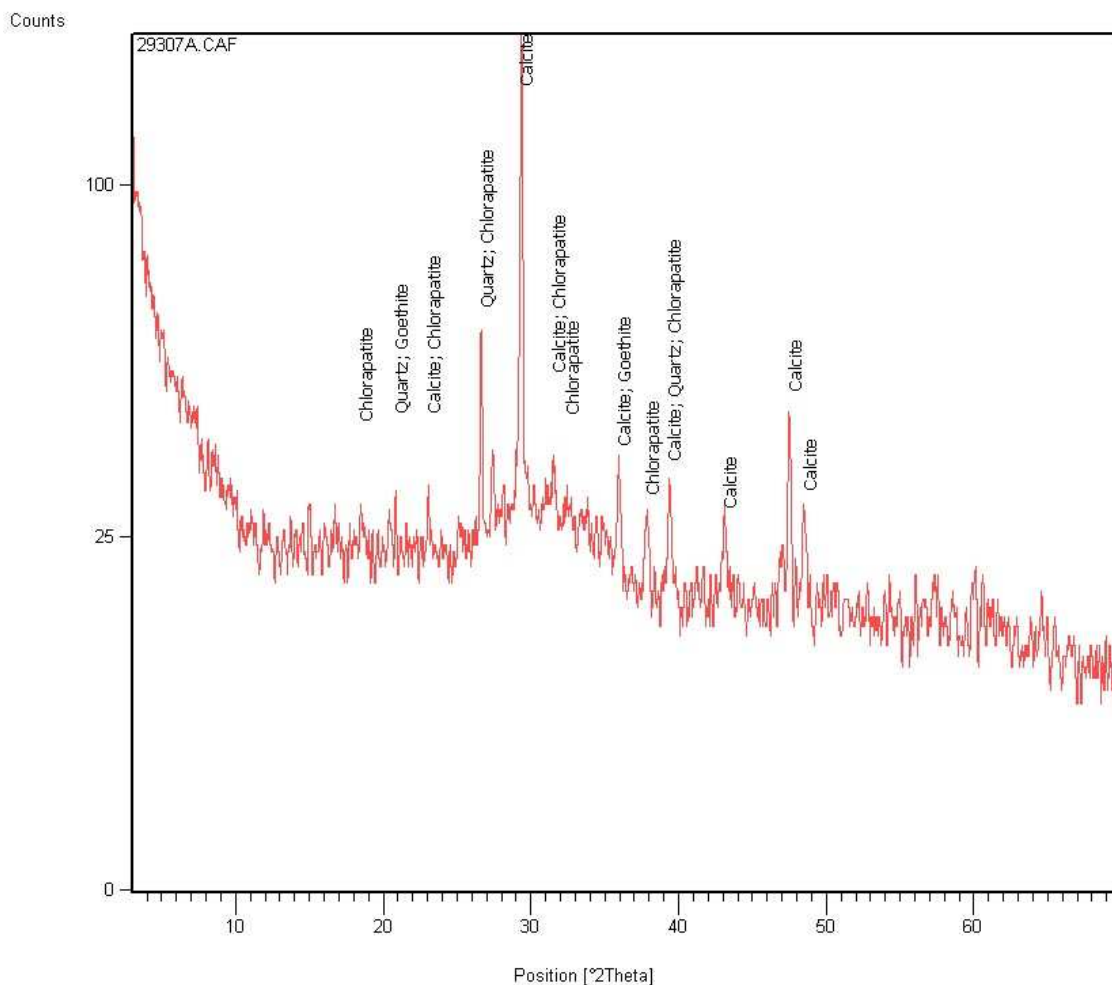


Figura 1 – Difratoograma do subproduto industrial (LAMIR, 2008)

5.1.1.3. Caracterização Térmica do Subproduto Industrial

O lodo industrial foi caracterizado através da análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG). A figura 2 mostra que até a temperatura de 200°C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 58,3%, relativa à saída de água adsorvida. A 246°C ocorreu um pico exotérmico

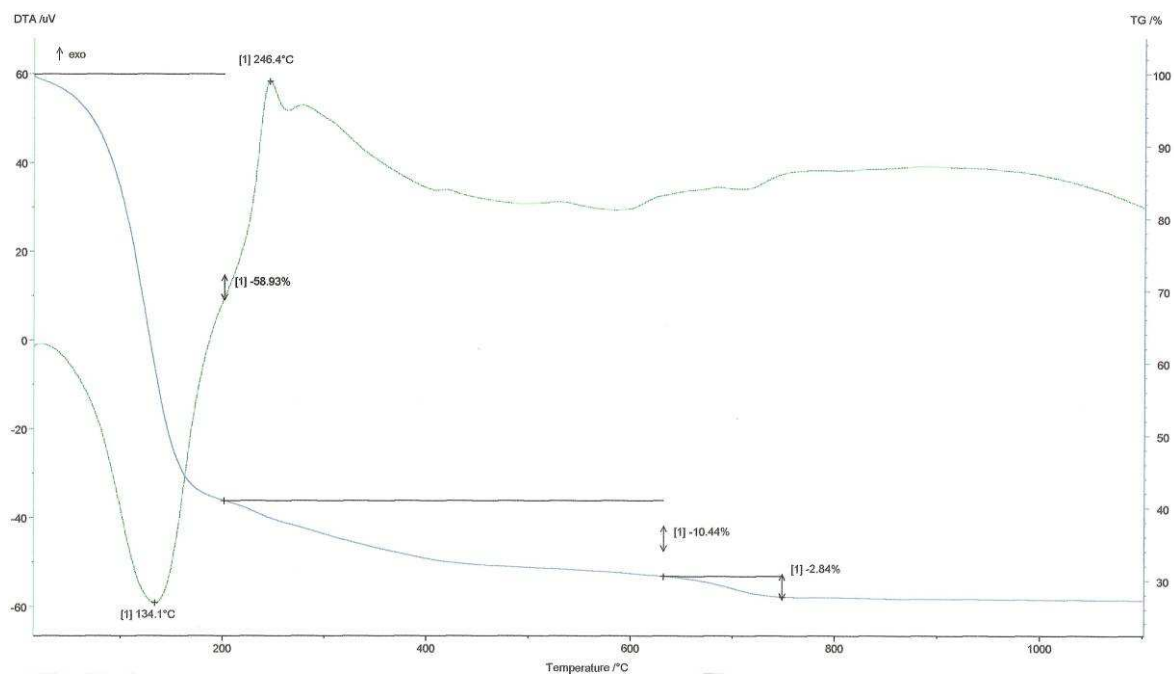


Figura 2 – Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) do subproduto industrial (SENAI, 2008)

5.1.2. Argila

5.1.2.1. Análise Química da Argila

A tabela 6 apresenta a análise química. As amostras para análise foram britadas, quarteadas, pulverizadas, homogeneizadas e secas a 100°C. A varredura química é executada a partir de pastilha prensada e analisada através do método de fluorescência de raios X. A análise de perda ao fogo foi realizada em mufla, ficando a amostra por três horas a 1000°C.

Tabela 6 – Análise Química da Argila

Elemento	Quantidade (%)
SiO ₂	62,68
Al ₂ O ₃	19,06
TiO ₂	1,46
Fe ₂ O ₃	6,77
CaO	0,07
MgO	0,51
K ₂ O	1,10
Na ₂ O	0,08
P ₂ O ₅	0,08
Perda ao Fogo	7,97

Observa-se que a argila possui 6,77% do total de sua composição química de Fe₂O₃, característica que confere o tom avermelhado do pó cerâmico antes e após a queima. O teor de óxidos fundentes é da ordem de 1,18% que, juntamente com a quantidade de óxido de ferro (Fe₂O₃), apresenta um valor de 7,95% de óxidos fundentes.

5.1.2.2. Caracterização Mineralógica da Argila

A Figura 3 apresenta o difratograma de raios X da argila. As fases cristalinas presentes são: quartzo (SiO₂); caulinita ((Al₂Si₂O₅)(OH)₄); hematita (Fe₂O₃) e Ilita ((K,Na)(Al,MG,Fe)₂O₁₀(OH)₂).

A fase quartzo é comum à maioria dos minerais da crosta terrestre. Este mineral, na fabricação de um produto cerâmico, pode aumentar a resistência do corpo cerâmico queimado ou mesmo causar trincas devidas à inversão das fases α para β no resfriamento do produto. A ocorrência de um ou outro caso é função da fração volumétrica desta fase e do seu tamanho de partícula.

As fases minerais caulinita, e principalmente illita, conferem plasticidade ao produto cerâmico durante sua conformação e resistência mecânica a seco, pois são fases argilominerais que apresentam grande interação com a água de processamento.

A fase hematita confere a cor avermelhada ao produto, e em presença de óxidos de magnésio, sódio e potássio gera uma fase líquida durante a queima do produto cerâmico que auxilia na densificação do produto cerâmico durante sua queima, aumentando a resistência mecânica das peças e reduzindo sua absorção de água.

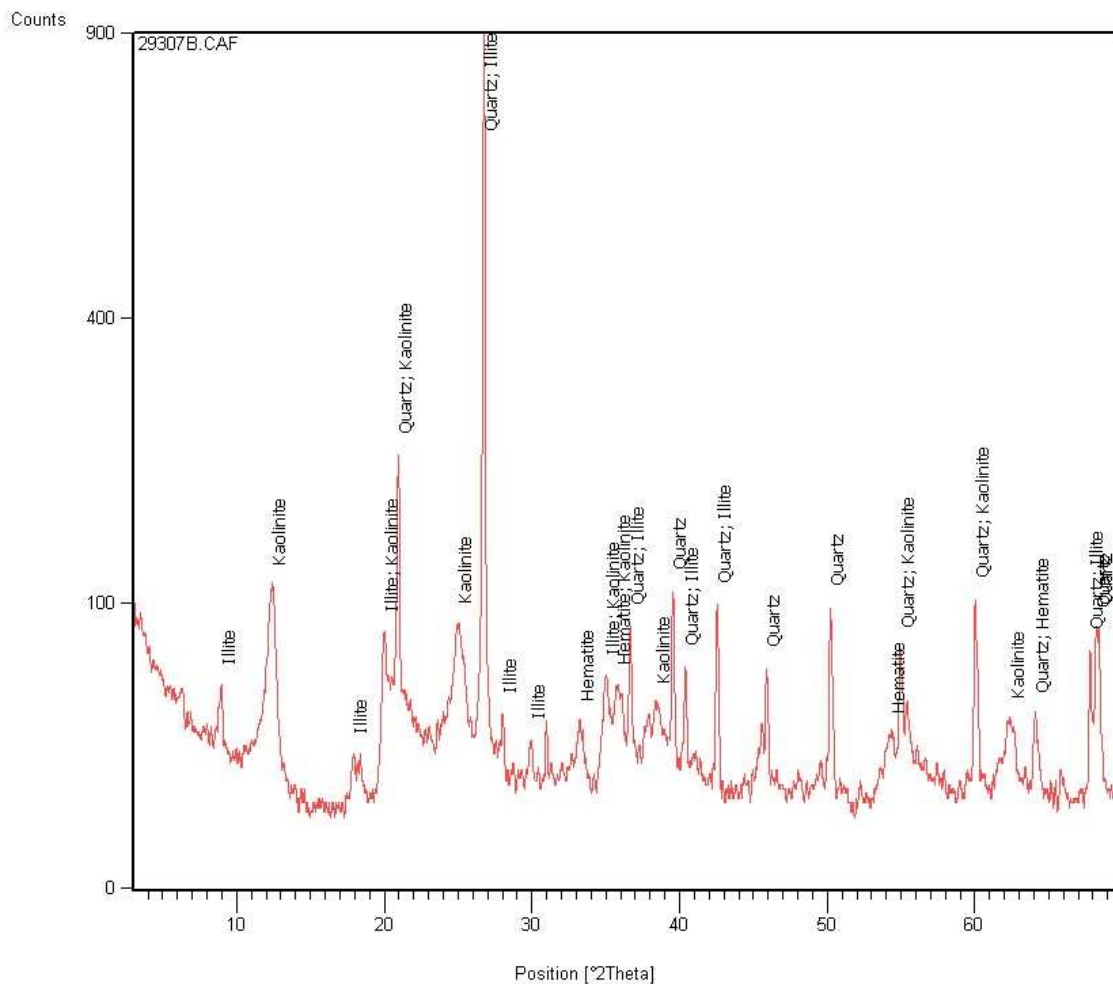


Figura 3 – Difratoograma de raios X da argila utilizada (LAMIR, 2008)

5.1.2.3. Caracterização Térmica da Argila

A argila foi caracterizada através da análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG) conforme a Figura 4.

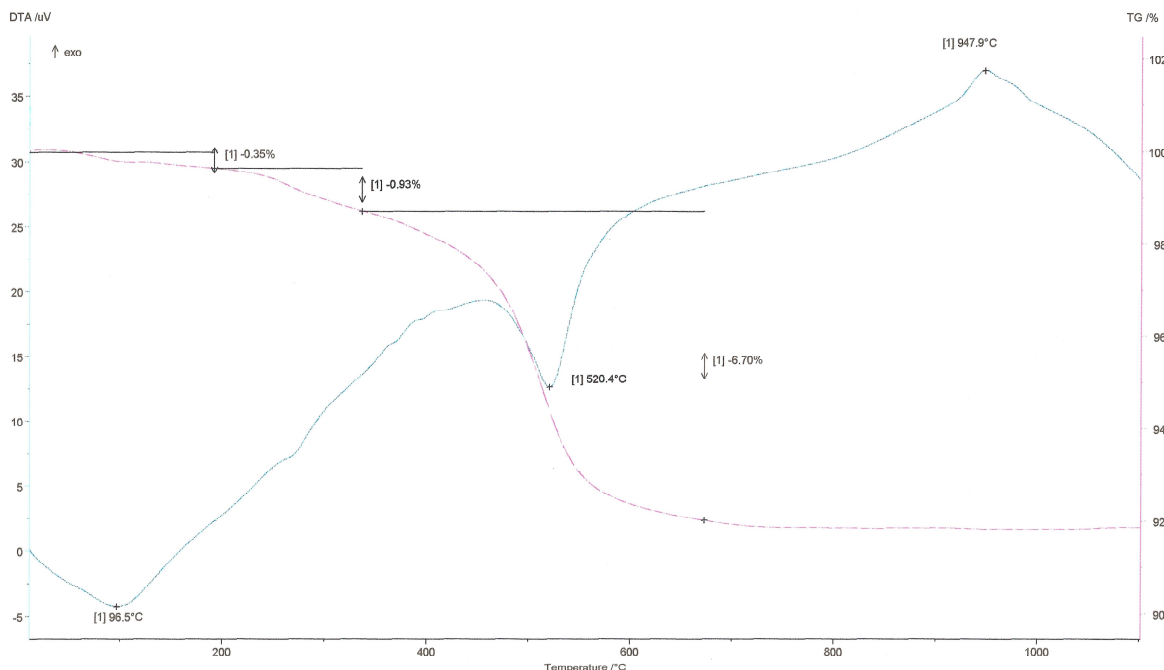


Figura 4 – Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) da argila que compõe a massa do tijolo (SENAI, 2008)

A figura mostra que até a temperatura de 200 °C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 0,35% relativa à saída de água adsorvida. Entre (200 e 300) °C houve uma perda de massa de 0,93%, devido à desidroxilação de algum hidróxido e/ou decomposição da matéria orgânica.

A 520,4 °C ocorreu um pico endotérmico relativo à desidroxilação da caulinita, com uma perda de massa de 6,70%.

A 947,9 °C ocorreu um pico exotérmico relativo à formação de espínélio que geram a mulita. A perda total de massa da amostra padrão durante o ensaio foi de 7,98%.

A Figura 5 apresenta a análise dilatométrica de uma peça seca da argila, submetida até a temperatura de 1400 °C. A amostra apresentou início de retração à, aproximadamente,

1027 °C. A partir de 1100 °C, aproximadamente, a retração tornou-se mais acentuada, indicando que já está em andamento a sinterização propriamente dita. A amostra apresentou temperatura de máxima taxa de sinterização em torno de 1209 °C.

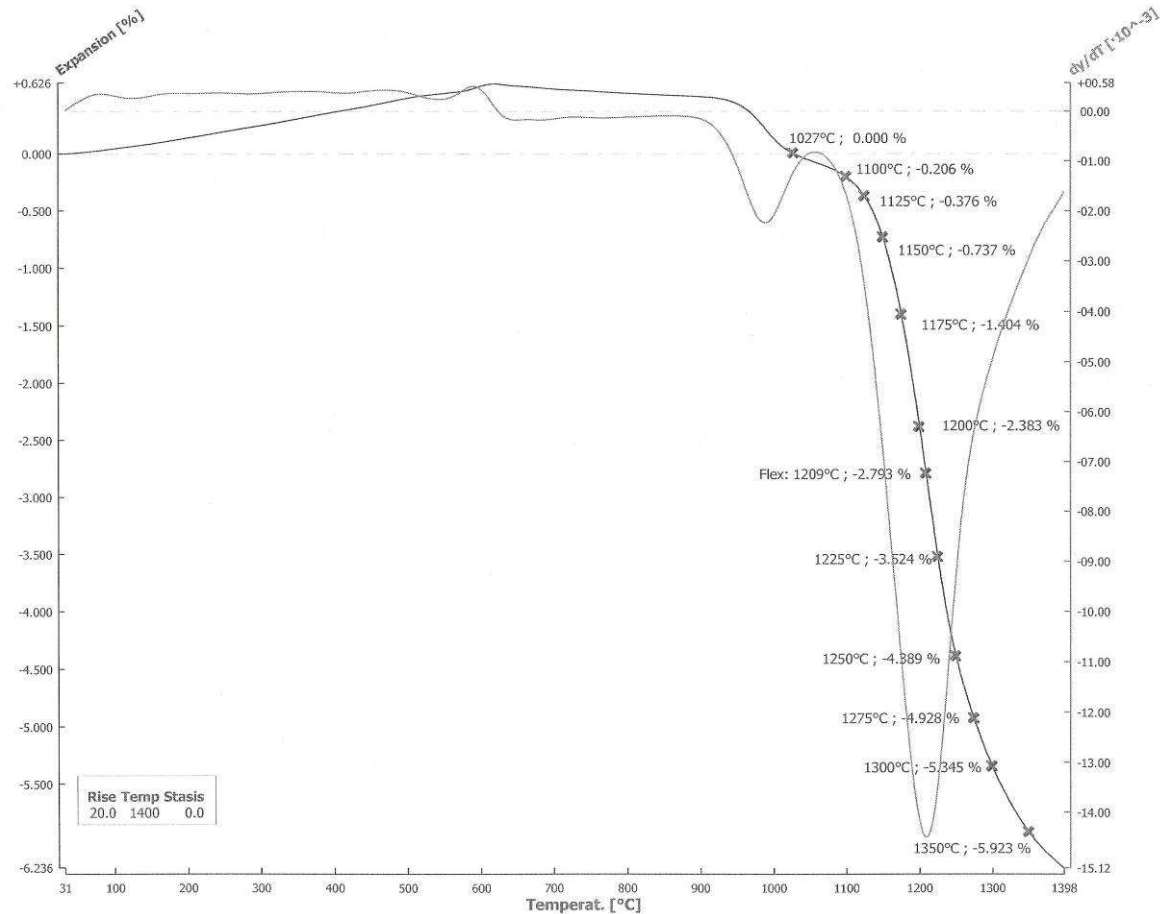


Figura 5 – Dilatometria da argila que compõe a massa de tijolo (SENAI, 2008)

5.1.2.4. Distribuição do Tamanho de Partículas

A Figura 6 apresenta a distribuição de tamanho de partículas da argila. Observa-se que 10% das partículas encontram-se abaixo do diâmetro de 0,65 μm , 50% abaixo do diâmetro de 4,81 μm , 90% abaixo do diâmetro de 22,67 μm e 100% das partículas são menores que 56,00 μm .

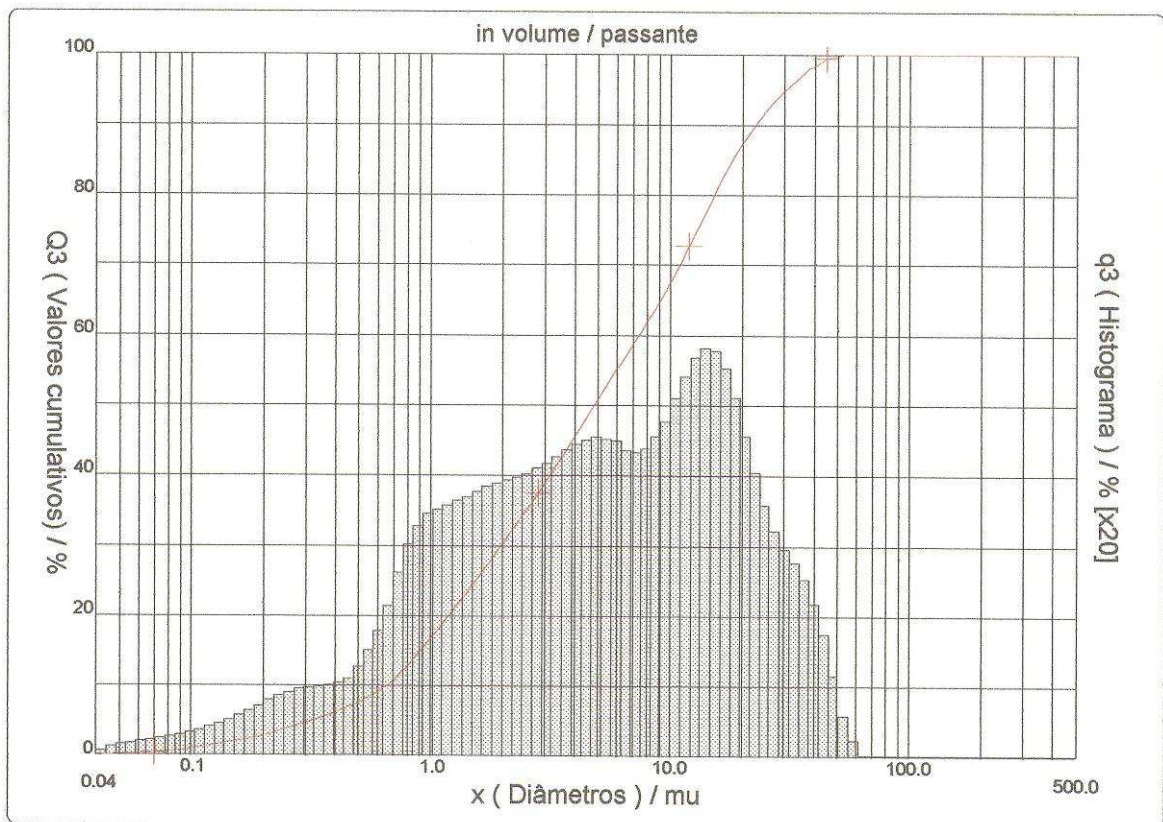


Figura 6 – Curva de distribuição de tamanhos de partículas da argila componente da massa de tijolo (LAMIR, 2008)

5.2. Caracterização dos Materiais Cerâmicos Desenvolvidos

5.2.1. Identificação das Fases Cristalinas dos Materiais Cerâmicos Desenvolvidos

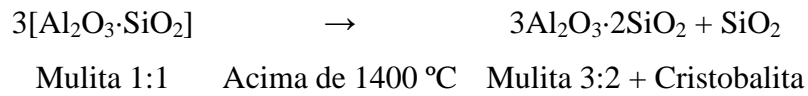
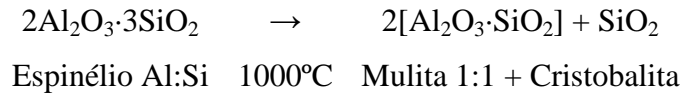
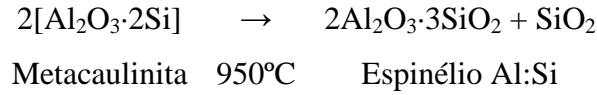
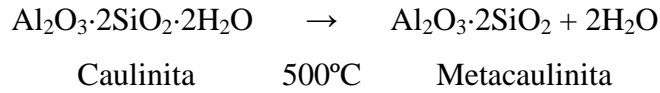
A seguir apresentam-se as fases mineralógicas formadas dos materiais cerâmicos desenvolvidos após o processo de sinterização (tabela 7). Para cada adição de resíduo (0%, 5% e 10%) foram realizadas três temperaturas de queima (800 °C, 1000 °C e 1200 °C).

Tabela 7 – Composição das misturas cerâmicas e correspondentes medidas das fases formadas

Resíduo (%)	Pressão (kgf/cm²)	Temperatura (°C)	Fases
0	300	800	Quartzo; Hematita
5	400	800	Quartzo; Hematita
10	350	800	Quartzo; Hematita
0	400	1000	Quartzo; Hematita
5	350	1000	Quartzo; Hematita
10	300	1000	Quartzo; Hematita
0	350	1200	Quartzo; Hematita; Cristobalita; Mulita
5	300	1200	Quartzo; Hematita; Cristobalita; Mulita
10	400	1200	Quartzo; Hematita; Cristobalita; Mulita

Nota-se que para todas as composições em temperaturas de queima de até 1000 °C, as fases mineralógicas formadas são as mesmas (quartzo e hematita), isto ocorre devido ao fato de que a caulinita transforma-se em metacaulinita em temperaturas entre 950°C e 1000°C, fase esta que é amorfa. Nenhuma outra fase cristalina é formada devida à transformação da caulinita até esta temperatura. O quartzo (sílica livre) é resultante da composição da argila e do resíduo e não sofre alteração devido à queima, e finalmente a hematita é resultante do processo de sinterização devido à presença de óxidos de ferro na argila.

Para as amostras queimadas a 1200 °C, além de quartzo e hematita, há também a formação das fases mulita e cristobalita. A formação destas fases é explicada pela transformação da metacaulinita acima da temperatura de 950-1000°C, quando esta se altera bruscamente formando um tipo especial de alumina-gama. Cristobalita é facilmente detectável a partir de 1100 °C, quando a fase espinélio se transforma em mulita; primeiramente forma-se um tipo de mulita mais rico em sílica (1:1), que posteriormente se transforma em mulita (3:2) com mais liberação de cristobalita (SANTOS, 1989). A sequência de reações pode então ser representada da seguinte maneira:



Desta forma, a transformação do Espinélio Al:Si a partir dos 1000°C justifica a presença de Cristobalita e Mulita a 1200°C.

5.2.2. Determinação dos Parâmetros Estatísticos e Análise dos modelos de Regressão para as Propriedades dos Materiais Cerâmicos Desenvolvidos

A Tabela 8 apresenta os valores das propriedades físicas dos materiais cerâmicos após a sinterização determinadas experimentalmente: retração linear (RLQ), densidade aparente (DAQ), absorção de água (ABS) e resistência mecânica à flexão (RMF).

Tabela 8 – Composição das misturas cerâmicas e correspondentes medidas de RLQ, DAQ, ABS e RMF

Resíduo (%)	Pressão (kgf/cm²)	Temp (°C)	RLQ (%)	DAQ (g/cm³)	ABS (%)	RMF (kgf/cm²)
0	300	800	0,21±0,04	1,94±0,01	12,41±0,19	45,7±4,24
5	400	800	0,03±0,06	1,85±0,01	13,27±0,37	40,15±3,92
10	350	800	0,10±0,08	1,75±0,01	15,34±0,50	25,19±2,88
0	400	1000	0,36±0,10	1,91±0,01	13,09±0,36	71,44±3,08
5	350	1000	0,85±0,09	1,87±0,01	13,08±0,24	79,37±10,74
10	300	1000	1,03±0,14	1,83±0,02	15,12±0,63	56,50±10,06
0	350	1200	3,11±0,11	2,12±0,01	8,86±0,19	101,30±8,05
5	300	1200	2,77±0,41	1,98±0,02	10,83±0,46	81,37±9,04
10	400	1200	2,58±0,32	1,90±0,02	11,59±0,41	84,59±8,89

Uma forma de apresentar os resultados estatísticos referentes a um modelo de regressão é pela tabela de Análise de Variância (ANOVA). Para a validação da significância estatística das propriedades medidas foram utilizados os testes F e p em relação aos valores observados, sempre mantendo o nível de significância em 5%. Para verificação da adequação do modelo foi utilizada a estimativa R^2 .

Para todas as propriedades analisadas foi utilizado o Software Statistica 7, da empresa Statsoft.

As Tabelas 9 a 12 mostram os parâmetros estatísticos do modelo de regressão para as propriedades de RLQ, DAQ, ABS e RMF respectivamente, onde: SQ é a soma dos quadrados dos efeitos (os efeitos são as variáveis de estudo), gl são os graus de liberdade dos efeitos e MQ são as médias quadráticas. Os erros são os fatores não controlados no experimento, como variação de umidade e temperatura do ambiente. Os SQs e MQs são o modo de analisar os efeitos que cada variável de estudo (pressão, temperatura, resíduo) tem sobre a variável dependente (RLQ, DAQ e etc.). Os graus de liberdade são o que se pode variar sem afetar os resultados.

A análise da tabela de variância (ANOVA) é feita da seguinte maneira: faz-se a soma dos quadrados (SQ) dos efeitos e dos erros; elas são divididas pelos graus de liberdade (gl), resultando nas médias quadráticas (MQ). Os SQ dos efeitos são divididos pelos SQ dos erros resultando o valor de significância F. O maior F é aquele que resulta no maior efeito. Finalmente, o p é o teste de confiabilidade do experimento, 100-p dá a confiabilidade. O R^2 (coeficiente de múltipla determinação) é o ajuste do modelo aos dados experimentais; quanto mais próximo a 1 melhor é o ajuste.

Tabela 9 – Resultados estatísticos para a análise de variância do modelo de regressão para RLQ

Fator	SQ	gl	MQ	F	p	R^2
Composição	0,04146	2	0,020729	0,20890	0,827197	
Pressão	0,19741	2	0,098705	0,99471	0,501326	
Temperatura	13,00702	2	6,503509	65,53953	0,015029	
Erro	0,19846	2	0,099230			
Total	13,44435	8				0,98524

*SQ: Soma dos desvios quadráticos em relação à média; gl: graus de liberdade; MQ: média quadrática; F: teste F; p: teste p; R^2 : coeficiente de múltipla determinação.

Analisando os resultados da tabela 9, verifica-se o alto valor de F para a temperatura (~ 65,5), evidenciando assim a forte influência da temperatura sobre a RLQ; o valor (1-p) indica a confiabilidade dos resultados obtidos quando $p \leq$ nível de significância, neste caso, uma confiabilidade de 98,5% dos resultados obtidos. O valor de $R^2=0,98$ mostra que o ajuste do modelo aos dados experimentais é próximo à unidade, destacando grande validade ao modelo.

A tabela 10 apresenta os resultados para a densidade aparente após queima das amostras (DAQ).

Tabela 10 – Resultados estatísticos para a análise de variância do modelo de regressão para DAQ

Fator	SQ	gl	MQ	F	p	R ²
Composição	0,044805	2	0,022403	4,872870	0,170275	
Pressão	0,000069	2	0,000035	0,007544	0,992512	
Temperatura	0,032359	2	0,016179	3,519211	0,221278	
Erro	0,009195	2	0,004597			
Total	0,086428	8				0,89361

*SQ: Soma dos desvios quadráticos em relação à média; gl: graus de liberdade; MQ: média quadrática; F: teste F; p: teste p; R²: coeficiente de múltipla determinação.

Para a propriedade DAQ, pela tabela 10 pode-se verificar que o valor de p não é menor que o nível de significância estipulado (5%) para nenhuma das variáveis independentes, tal fato indica, apenas, que ao nível estipulado de 5% de significância as variáveis não possuem influências significativas sobre a DAQ, mas podem atingir valores significativos em níveis de significância maiores. Os baixos valores de F confirmam a interpretação dada pelo teste p, porém relaciona a temperatura e a composição como possíveis variáveis que tem maior influência sobre a DAQ. O coeficiente R² de aproximadamente 0,89 relaciona um bom ajuste do modelo aos resultados obtidos.

A Tabela 11 apresenta os resultados para a absorção de água após queima das amostras (ABS).

Tabela 11 – Resultados estatísticos para a análise de variância do modelo de regressão para ABS

Fator	SQ	gl	MQ	F	p	R ²
Composição	10,05693	2	5,02847	10,33007	0,088261	
Pressão	0,19892	2	0,09946	0,20432	0,830341	
Temperatura	21,68422	2	10,84211	22,27315	0,042968	
Resíduo	0,97356	2	0,48678			
Total	32,91363	8				0,97042

*SQ: Soma dos desvios quadráticos em relação à média; gl: graus de liberdade; MQ: média quadrática; F: teste F; p: teste p; R²: coeficiente de múltipla determinação.

Na Tabela 11 a análise de variância resulta em valores maiores de F para a temperatura e composição, os valores p indicam que somente a temperatura é significativa sobre a variável dependente ABS ao nível de 5% de significância, embora a composição também seja uma variável que influencie a absorção de água, fato evidenciado pelo valor de F para a composição. O modelo apresentou coeficiente de determinação $R^2=0,97$, confirmando a qualidade do ajuste do modelo aos dados experimentais.

A tabela 12 apresenta os resultados para a resistência mecânica à flexão após queima das amostras (RMF).

Tabela 12 – Resultados estatísticos para a análise de variância do modelo de regressão para RMF

Fator	SQ	gl	MQ	F	p	R^2
Composição	469,613	2	234,807	2,74899	0,266739	
Pressão	83,284	2	41,642	0,48752	0,672258	
Temperatura	4140,734	2	2070,367	24,23872	0,039622	
Resíduo	170,831	2	85,416			
Total	4864,463	8				0,96488

*SQ: Soma dos desvios quadráticos em relação à média; gl: graus de liberdade; MQ: média quadrática; F: teste F; p: teste p; R^2 : coeficiente de múltipla determinação.

Finalmente, a tabela 12 mostra os resultados da ANOVA para a propriedade RMF; pode-se observar que a temperatura e a composição são fatores que mais influenciam os resultados obtidos para a resistência à flexão dos corpos cerâmicos, porém somente a temperatura influi significativamente ao nível de 5% de significância na resistência das peças. O modelo foi bem ajustado aos dados experimentais, com $R^2 = 0,96$.

As figuras 7 a 10 representam os gráficos dos valores preditos em função dos valores observados para as propriedades RLQ, DAQ, ABS e RMF, respectivamente. Os gráficos apresentam uma boa relação entre estes valores para todas as propriedades, mostrando que os pontos estão próximos à reta de referência.

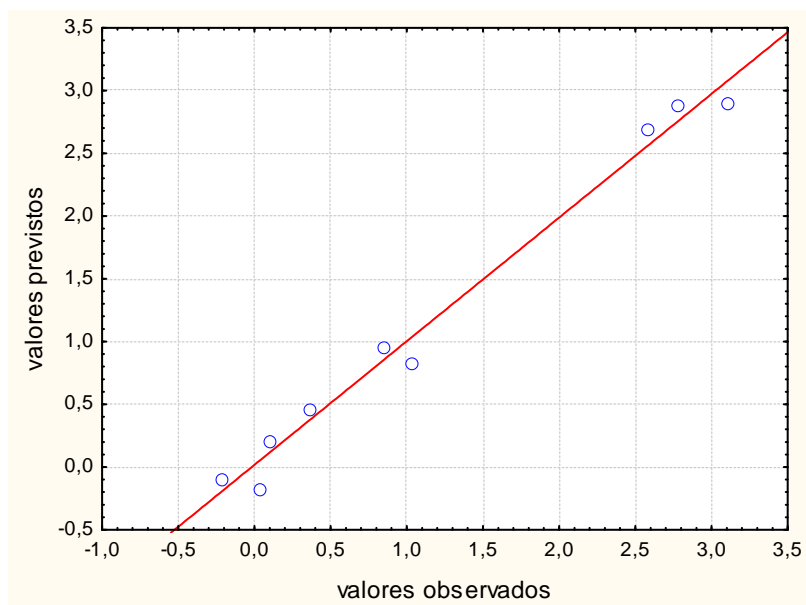


Figura 7 – Valores preditos do modelo versus valores observados para a retração linear após queima (RLQ).

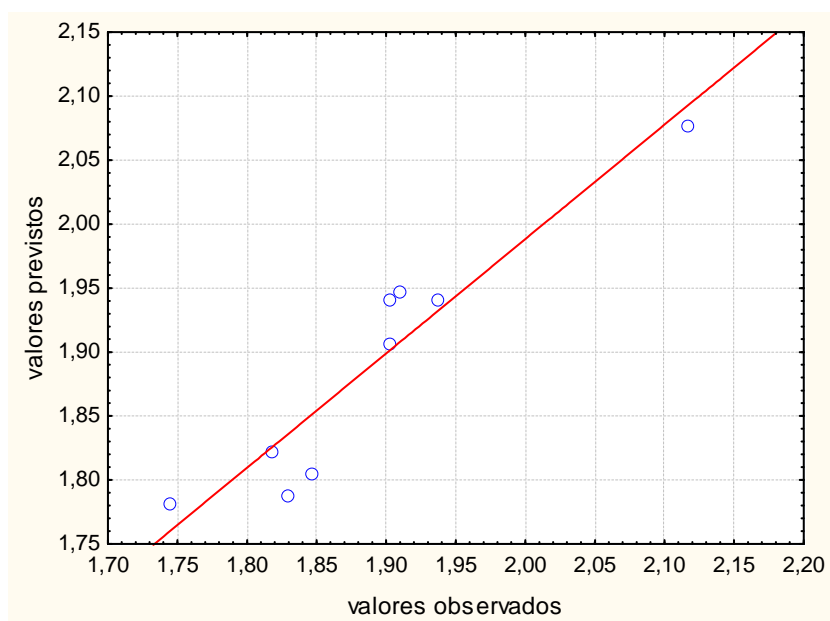


Figura 8 – Valores preditos do modelo versus valores observados para a densidade aparente após queima (DAQ).

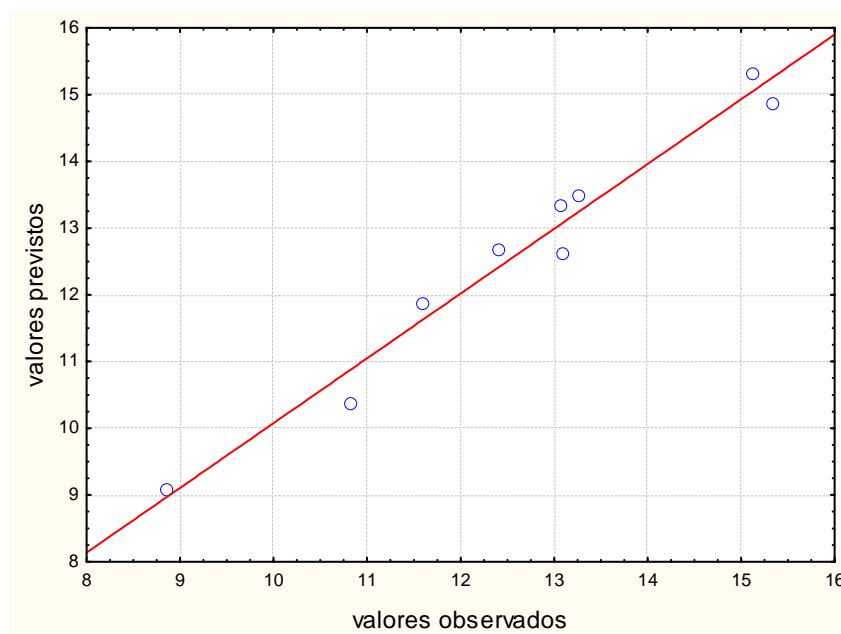


Figura 9 – Valores preditos do modelo versus valores observados para a absorção de água (ABS).

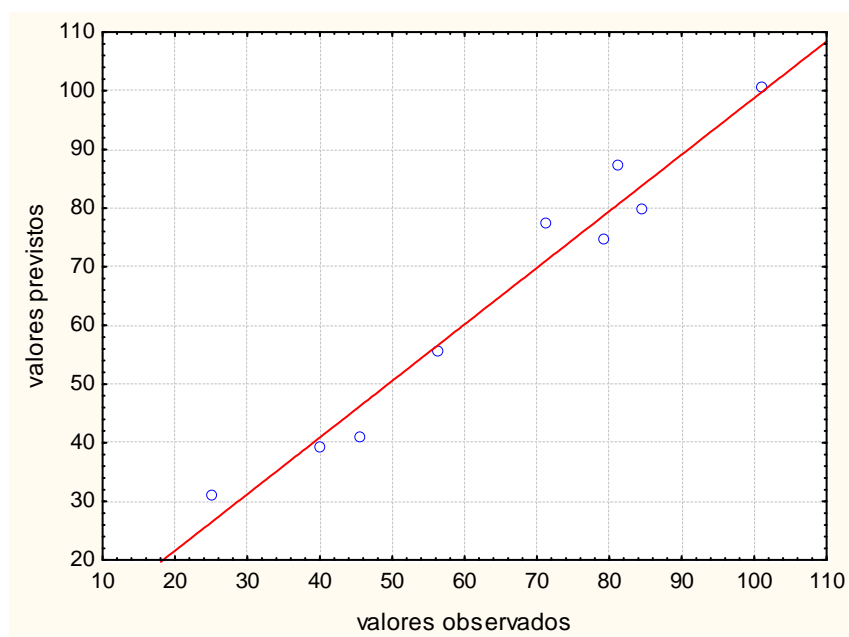


Figura 10 – Valores preditos do modelo versus valores observados para a resistência mecânica à flexão após queima (RMF).

5.2.3. Determinação das Curvas de Nível para as Propriedades dos Materiais Cerâmicos

As curvas de nível são utilizadas para ilustrar o efeito das variáveis de estudo (percentual de resíduo, temperatura e pressão de compactação) na propriedade em análise (resistência mecânica, por exemplo). Curvas de nível foram elaboradas em função da combinação destas variáveis, proporcionando uma melhor visualização de sua influência sobre a propriedade do material. É importante salientar que as curvas são apresentadas somente para as propriedades que apresentaram significância estatística em alguma de suas variáveis, portanto, para propriedade densidade aparente não se constrói a curva de nível, pois nenhuma variável (temperatura, pressão ou composição do resíduo) é significativa, conforme análise de variância (tabela 10).

5.2.3.1. Determinação da Curva de Nível para Retração Linear de Queima (RLQ)

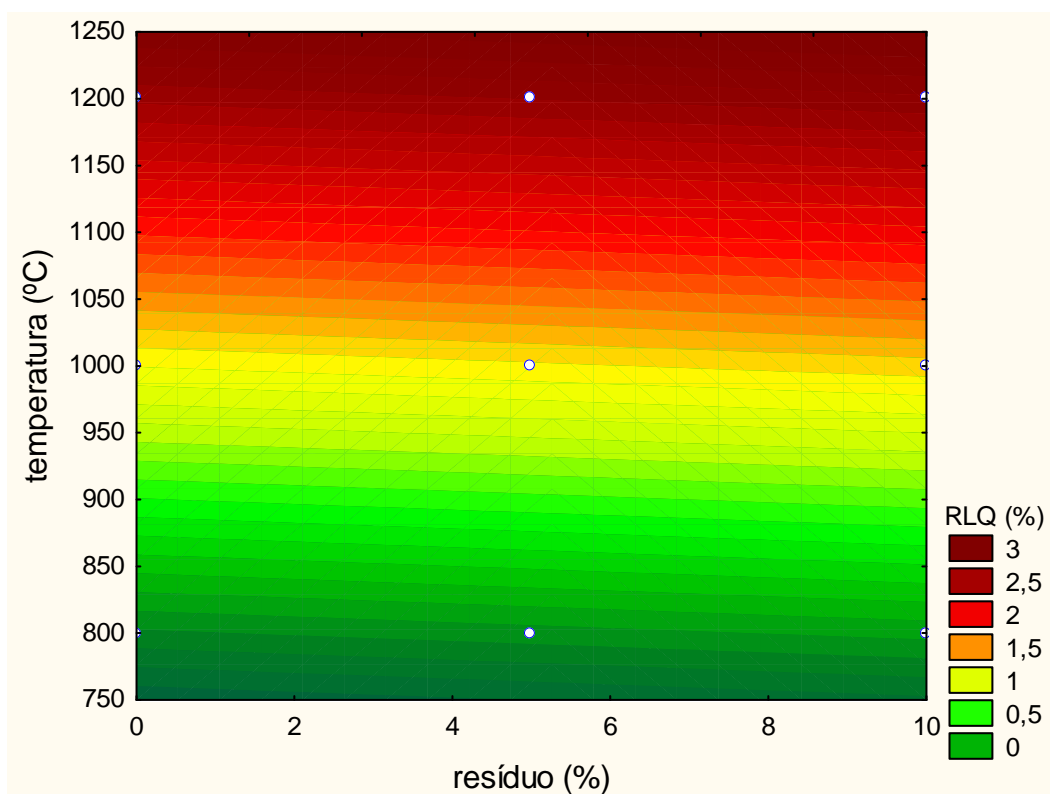


Figura 11 – Curva de Nível para a propriedade RLQ em função da temperatura de queima e composição do resíduo.

Como já analisado anteriormente, pela análise de variância (ANOVA), a temperatura é o fator que mais influencia a retração linear, característica que a figura 11 destaca claramente: quanto maior a temperatura, maior é a retração, isto ocorre devido ao maior grau de sinterização da peça em altas temperaturas, favorecendo a difusão no estado sólido e formação de fase líquida, fatores estes que provocam a aproximação das partículas, resultando em uma maior retração.

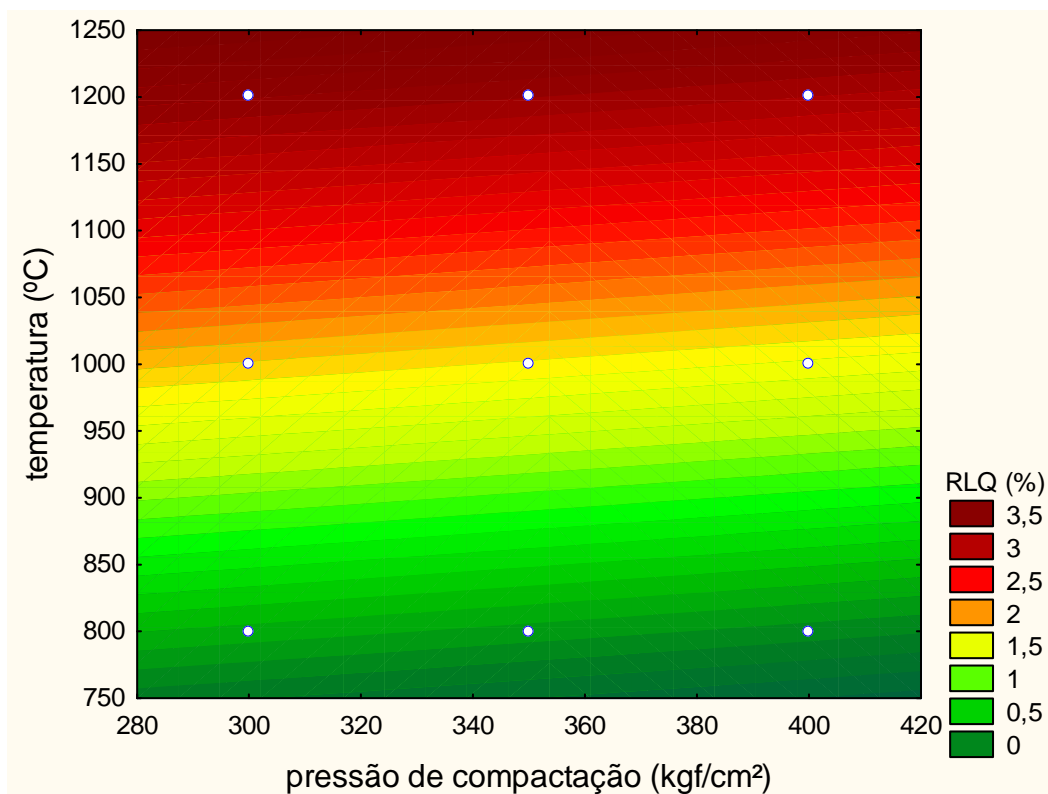


Figura 12 – Curva de Nível para a propriedade RLQ em função da temperatura de queima e pressão de compactação.

Embora a temperatura seja a variável de maior influência sobre a RLQ, a pressão de compactação contribui para a redução da retração em qualquer temperatura de queima, sempre obtendo maiores retrações quanto maior for a temperatura do processo de queima.

5.2.3.2. Determinação da Curva de Nível para Absorção de água (ABS)

A figura 13 mostra a variável de maior influência sobre a absorção de água, a temperatura. Em função da quantidade de resíduo adicionada à massa, maiores

temperaturas de queima fornecem sempre menor absorção de água; isto ocorre devido à formação de fases líquidas (mais intensas quanto maior a temperatura utilizada), preenchendo desta forma a porosidade aberta do material, fazendo com que ele absorva menores quantidades de água.

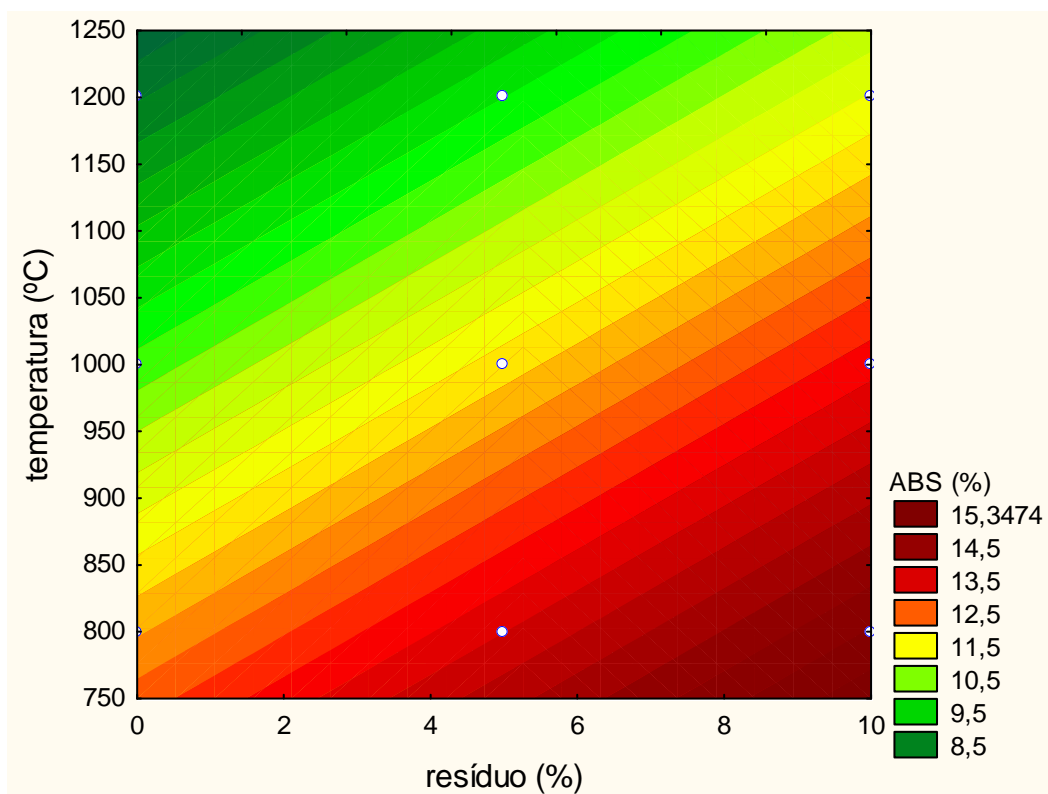


Figura 13 – Curva de Nível para a propriedade ABS em função da temperatura e composição do resíduo.

Observa-se na figura 14 novamente a temperatura como a variável de maior influência sobre a absorção de água: o valor de absorção aumenta com o aumento da temperatura para qualquer pressão de compactação utilizada. A pressão, como já demonstrado pela análise de variância (tabela 11), tem influência praticamente desprezível na propriedade de absorção de água.

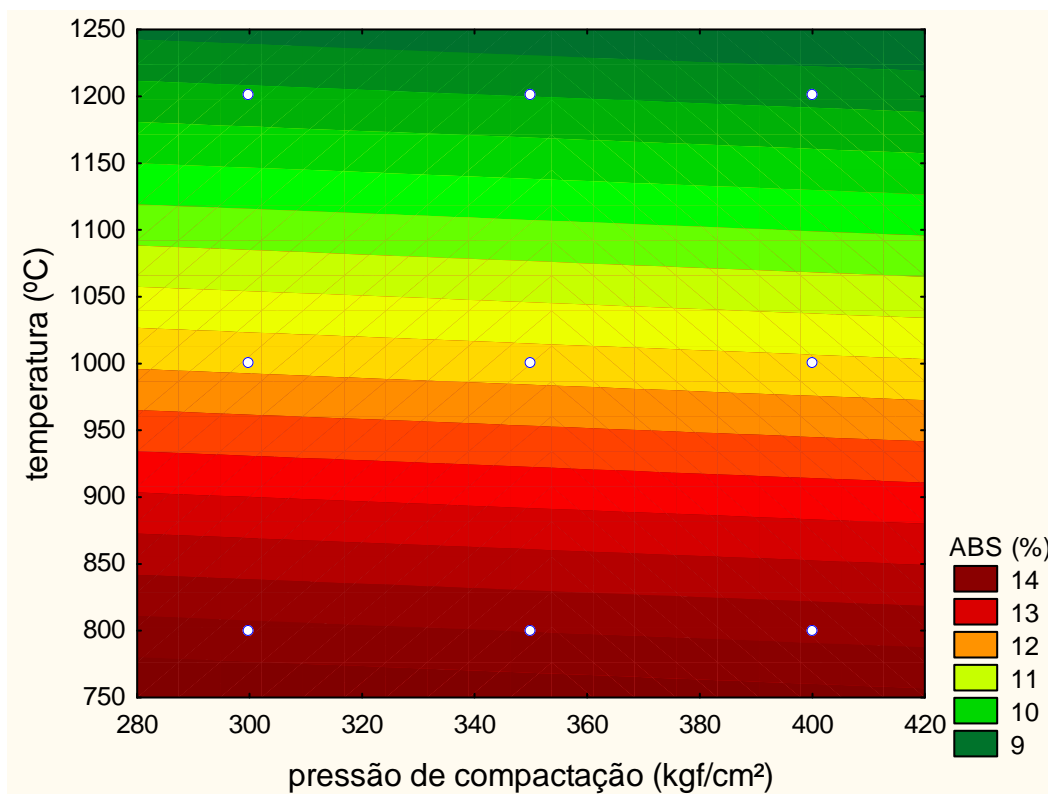


Figura 14 – Curva de Nível para a propriedade ABS em função da temperatura e pressão de compactação.

5.2.3.3. Determinação da Curva de Nível para Resistência Mecânica à Flexão (RMF)

Observando a figura 15, nota-se que a temperatura se manifesta como a variável de maior influência sobre a resistência mecânica, mostrando ser maior para temperaturas mais elevadas. A elevação da temperatura provoca um aumento da formação de fase líquida, ocasionando uma melhor sinterização, menor porosidade e conseqüentemente atingindo valores de resistência mecânica elevados. A adição do resíduo afeta a resistência mecânica à flexão, porém sua adição contribui para a diminuição da resistência em qualquer temperatura de queima utilizada.

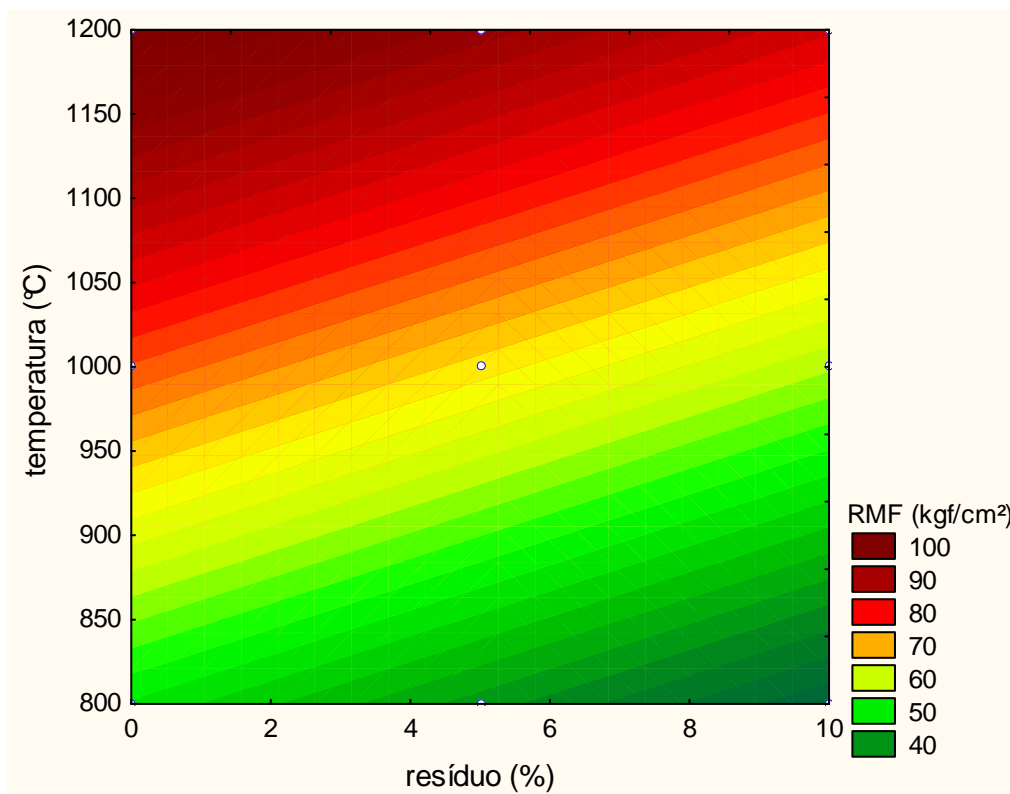


Figura 15 – Curva de Nível para a propriedade RMF em função da temperatura e composição do resíduo.

Finalmente, a figura 16 apresenta a relação da pressão de compactação e da temperatura sobre a resistência mecânica à flexão (RMF), nota-se que o aumento da pressão (variável que menos influencia a resistência mecânica de acordo com a análise apresentada na tabela 12) resulta em um pequeno aumento da resistência mecânica das peças cerâmicas, isto para qualquer temperatura de queima utilizada. Quanto maior a temperatura maior a resistência mecânica, praticamente de modo independente à pressão de compactação utilizada.

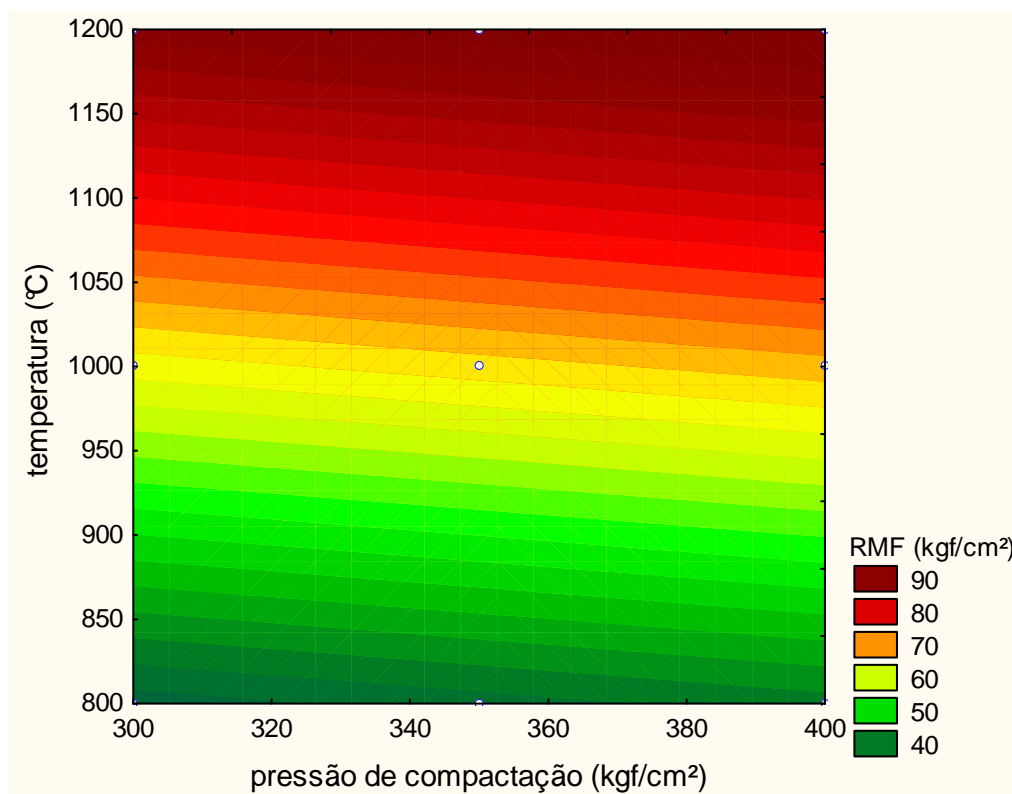


Figura 16 – Curva de Nível para a propriedade RMF em função da temperatura e pressão de compactação.

5.3. Classificação dos Materiais Cerâmicos Desenvolvidos

Para classificar os resultados obtidos segundo as normas de materiais cerâmicos estruturais foram adotadas as seguintes normas: telha do tipo francesa (NBR 6462/1987), telha do tipo capa e canal (NBR 9601/1986) e telha romana (NBR 13582/2002), conforme já apresentado no item 3.4. Na tabela 13 é apresentada a classificação dos materiais cerâmicos obtidos, comparado os resultados aos dados exigidos pelas normas.

Os resultados mostram (tabela 13) que nem todas as formulações podem ser utilizadas para a produção de telhas, embora todas apresentem níveis de absorção de água dentro da especificação exigida (menores que 20%). A resistência mecânica é a propriedade fundamental que distingue a classificação dos diferentes tipos de telhas de acordo com os resultados, mostrando quem em temperaturas de queima de 800 °C não é possível a fabricação destes materiais. Em temperaturas de 1000 °C todas as formulações

são capazes de atender às especificações para a produção de telhas, exceto materiais que foram produzidos com a adição de 10% do resíduo, pois apresentam resistência mecânica insuficiente para atender às normas. A queima em temperatura de 1200 °C garante a produção de telhas em qualquer quantidade do resíduo na massa, sendo capaz de produzir telhas do tipo capa e canal, as quais requerem valores de resistência maiores. Os materiais produzidos demonstraram não ser possível produzir telhas do tipo romana, pois nenhuma formulação atingiu resistência mecânica mínima de 130 kgf/cm² (valor mínimo exigido), tabela 13.

Tabela 13 – Classificação dos materiais cerâmicos obtidos de acordo com as normas vigentes para telhas (NBR 7172/9601/13582)

Composição (%)	Pressão (kgf/cm ²)	Temperatura (°C)	ABS (%)	RM (kgf/cm ²)	Classificação (telhas do tipo)
0	300	800	12,41	45,7	Não classificável
5	400	800	13,27	40,15	Não classificável
10	350	800	15,34	25,19	Não classificável
0	400	1000	13,09	71,44	Francesa
5	350	1000	13,08	79,37	Francesa
10	300	1000	15,12	56,50	Não classificável
0	350	1200	8,86	101,30	Francesa / Capa e canal
5	300	1200	10,83	81,37	Francesa
10	400	1200	11,59	84,59	Francesa

Porém, deve ser observado que os corpos-de-prova foram obtidos por prensagem da massa cerâmica seca e umedecida, e suas dimensões correspondem a placas cerâmicas retangulares (60x20x5 (mm)), enquanto as telhas supracitadas são fabricadas por extrusão de bastões da massa cerâmica com maior teor de umidade (~20%) e então prensadas, tendo formas diferenciadas, com ressalto e rebaixos que alteram seu momento de inércia e assim aumentam sua resistência mecânica final.

6. CONCLUSÕES

O estudo realizado para obtenção e caracterização de materiais cerâmicos estruturais com adição do resíduo industrial automobilístico permitiu concluir que:

- O resíduo industrial constitui uma atraente fonte de matéria-prima (SiO_2), composto essencial para a produção de materiais cerâmicos.
- A utilização do planejamento fatorial parcial demonstrou ser uma importante ferramenta na formulação das massas cerâmicas, permitindo fácil execução e um menor número de experimentos a serem realizados.
- A temperatura se mostrou a variável de maior influência sobre as propriedades físicas retração linear, densidade aparente, absorção de água e resistência mecânica à flexão. A temperatura adequada de queima dependerá das características exigidas pelos diferentes tipos de produtos cerâmicos (tijolos, blocos, telhas e etc.).
- Através dos resultados obtidos pode-se concluir que é perfeitamente possível construir materiais cerâmicos com até 10% de adição do resíduo na massa sem alterar significativamente a qualidade das propriedades físicas do material (retração linear, densidade aparente, absorção de água e resistência mecânica à flexão), sendo que em algumas delas a adição de 5% do resíduo mostrou ser equivalente àqueles materiais produzidos com 100% de argila (sem resíduo). Para a produção de telhas, apenas materiais queimados acima de 1000 °C são capazes de atender as especificações exigidas, podendo estes ser compostos por até 10% do resíduo.

A importância deste trabalho foi de possibilitar a reciclagem de um resíduo industrial para a obtenção de materiais de qualidade para a indústria de cerâmica estrutural, permitindo resultados que beneficiam o meio ambiente através da minimização de despejos de resíduos na natureza e da diminuição de remoção de recursos naturais (argila), resultando em uma melhoria para a qualidade de vida e bem estar da sociedade.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As seguintes sugestões podem ser utilizadas para o prosseguimento do presente trabalho:

- Incorporação de um maior número de matérias-primas na formulação dos materiais cerâmicos, acrescentando maior quantidade de componentes no planejamento experimental, com o objetivo de avaliar os efeitos de outros componentes.
- Estudar a adição do resíduo em diferentes formulações.
- Realizar a análise quantitativa de fases cristalinas das matérias-primas argilosas.
- Testar a influência das propriedades da etapa de queima da cerâmica estrutural sobre as propriedades físicas do material obtido, tais como: tempo de permanência em patamar de sinterização e taxa de aquecimento.
- Avaliação da qualidade do produto através da conformação por extrusão.
- Avaliar o consumo de energia na produção material cerâmico com a adição do resíduo, com o objetivo de minimizar os custos produtivos.

8. REFERÊNCIAS

ABC, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA. **Informações Técnicas.**

Disponível em: http://www.abceram.org.br/asp/abc_59.asp. Acessado em maio de 2008.

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 10004: Resíduos sólidos: Classificação.** Rio de Janeiro, 2004.

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7172 – **Telha Cerâmica Tipo Francesa – Especificação.** Rio de Janeiro, 1986.

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9601 – **Telha Cerâmica de Capa e Canal – Especificação.** Rio de Janeiro, 1986.

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13582 - **Telha Cerâmica tipo romana - Especificação.** Rio de Janeiro, 2002.

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13818: Placas Cerâmicas para Revestimento: Especificação e Métodos de Ensaio.** Rio de Janeiro, 1997.

AMORÒS, J. L.; PORCAR, B. V.; MEDALL, A. **Estudio de La compactación de soportes cerámicos de pavimentos e revestimientos (II). Influencia de la presión y humedad de prensado.** Madrid: Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, v.22, n.1, p.9-17, 1983.

BASTOS, F. A. **Avaliação do processo de fabricação de telhas e blocos cerâmicos visando a certificação do produto.** Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, 2003.

BERNARDIN, A. M. **Formulação Cerâmica Usando Delineamento Fatorial 2^k.** Criciúma: Revista de Tecnologia e Ambiente, v.9, p.7-18, 2003.

BUSTAMANTE, G. M.; BRESSIANI, J. C. **A indústria cerâmica brasileira**. São Paulo: Cerâmica industrial, v.3, n.5, p.31-36, 2000.

CASAGRANDE, M. C. **Efeito da adição de chamote semi-gresificado no comportamento físico de massa cerâmica para pavimento**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica, 2002.

ENBRI. **Development of a framework for environmental assessment of building materials and components** (ENBRI Proposal to European Community BRITE EURAM Program). 1994.

ESTRELA, S. P. **Diagnóstico de resíduos sólidos industriais em Santa Catarina**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, 1996. 181p.

FACINCANI, EZIO (2001). **Tecnologia cerâmica: Cerâmica Estrutural**. Trad. Jaime Pedrassani. São Paulo: Faenza Editrice do Brasil, 2002.

FERGUSON, J. E. **The heavy elements: Chemistry environmental impact and health effects**. 7th ed. Oxford: Pergamonn Press, 1990. 614p.

FIEC, FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DO CEARÁ. **Resíduos Sólidos**. Artigos científicos, Meio Ambiente, 2003. Disponível em: <http://www.sfiec.org.br/artigos>, Acessado em julho de 2008.

FONSECA, A. T. **Técnicas de processamento cerâmico**. Lisboa: Universidade Aberta, 2000. 554p.

GIFFONI, P. O.; LANGE, L. C.; **A utilização da borra de fosfato como matéria-prima alternativa para a fabricação de tijolos**. Engenharia Sanitária e Ambiental, v.10, n.2, p. 128-136, 2005.

JOHN, V. M. **Reciclagem de resíduos na construção civil: Contribuição à metodologia de pesquisa e desenvolvimento.** São Paulo: Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, Tese (livre docência), 2000. 102p.

KRÜGER, P. V. **Panorama mundial do aproveitamento de resíduos na siderurgia.** Metalurgia e Materiais, p.116-119, 1995.

LAMIR. **Laboratório de Análise de Minerais e Rochas.** Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR. 2008.

LIMA, L. M. Q. **Tratamento do lixo.** 2ª edição revista. São Paulo: Editora Hemus, 1991. 243 p.

MELCHIADES, F. G.; DEL ROVERI, C.; SOTÉIRO, J.; SILVA L. L.; BOSCHI A. O. **Controle dimensional e do formato de revestimento cerâmico. Parte I: Dimensões.** São Paulo: Cerâmica Industrial, v.6, n.5, p. 27-33, 2001.

MENEZES, R. R.; ALMEIDA, R. R.; SANTANA, L. N. L. FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A.; FERREIRA H. C. **Utilização do Resíduo de Beneficiamento do Caulim na Produção de Blocos e Telhas Cerâmicos.** Rio de Janeiro: Revista Matéria, v.12, n.1, 2007.

MOREIRA, J. M. F.; MANHÃES, J. P. V. T.; HOLANDA, J. N. F. **Reaproveitamento de Resíduo de Rocha Ornamental Proveniente do Noroeste Fluminense em Cerâmica Vermelha.** São Paulo: Cerâmica, n.51, p.180-186, 2005.

MORETE, G. F.; PARANHOS, P. R.; HOLANDA, J. N. F. **Avaliação de Algumas Propriedades Físico-Mecânicas de Corpos Cerâmicos Incorporados com Resíduo de Escória de Soldagem.** Rio de Janeiro: Matéria, v.11, n.3, p. 232-237, 2006.

PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia: Microestrutura e propriedades.** São Paulo: Hemus, 1997.

REED, J. S. **Principles of ceramic processing**. 2nd ed. New York: John Willey & Sons, 1995. 565p.

RIZZATTI, E. **Influência da geometria do bloco cerâmico no desempenho mecânico da alvenaria estrutural sob compressão**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina. Tese doutorado em Engenharia Civil, 2003.

SANCHEZ-MUNÔZ L.; CAVA, S. DA S.; PASKOCIMAS, C. A.; CERISUELO, E.; LONGO, E.; CARGA, J. B., **Modelagem do processo de gresificação de massas cerâmicas de revestimento**. São Paulo: Cerâmica, v.48, n.308, p. 217-222, 2002.

SANTOS, S. P., **Ciência e tecnologia de Argilas**. v.1. 2^a ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1989.

SENAI. SISTEMA FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SANTA CATARINA. CTCmat, Criciúma, SC, 2008.

TANNO, L. C.; MOTTA, J. F. M. **Panorama Setorial: Minerais Industriais. Cerâmica industrial**. Brasil: Maio/Junho, 2000

TEIXEIRA, S. R.; SOUZA, J. A.; SOUZA, N. R. **Viabilidade da utilização de resíduos de estação de tratamento de água e esgoto (ETA e ETE) pela indústria cerâmica**. In: 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo, 2002.

UNIÁGUA. Disponível em: www.uniagua.org.br. Acessado em maio de 2008.

VIEIRA, C. M. F.; INTORNE, S.C.; VERNILLI, F. **Cerâmica Vermelha Incorporada com Lama Fina de Aciaria**. Rio de Janeiro: Revista Matéria, v.12, n.2, 2007.

VIEIRA, C. M. F.; MONTEIRO, S. N. **Cerâmica Argilosa Incorporada com Resíduo Oleoso Proveniente do Setor Petrolífero**. Rio de Janeiro: Revista Matéria, v.11, n.3, p.217-222, 2006.

VILLAGRES. Disponível em: www.artecinco.com.br/villagres/. Acessado em maio de 2008.